

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年2月15日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/10927 A1

(51) 国際特許分類:  
C08K 5/1515, C08L 67/00

C08G 63/02,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小谷和也 (KOTANI, Kazuya) [JP/JP]. 渡部 淳 (WATANABE, Jun) [JP/JP]. 坂根正憲 (SAKANE, Masanori) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波4丁目13番5号 Hiroshima (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/05230

(22) 国際出願日:

2000年8月4日 (04.08.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 弁理士 三浦良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地 クロスサ イド麹町 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(30) 優先権データ:

特願平11/223055 1999年8月5日 (05.08.1999) JP  
特願平11/257669 1999年9月10日 (10.09.1999) JP  
特願2000/166787 2000年6月2日 (02.06.2000) JP  
特願2000/187020 2000年6月21日 (21.06.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYESTER BLOCK COPOLYMERS, POLYESTER BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリエステルブロック共重合体の製造方法、ポリエステルブロック共重合体組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A process for the production of polyester block copolymers by the addition polymerization of a crystalline aromatic polyester with a lactone; and polyester block copolymer compositions.

(57) 要約:

本発明は、結晶性芳香族ポリエステルにラクトン類を付加重合させるポリエステルブロック共重合体の製造方法、ポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

WO 01/10927 A1

## 1

## 明 細 書

ポリエステルブロック共重合体の製造方法、ポリエステルブロック共重合体組成物及びその製造方法

## 技術分野

本発明の I は、結晶性芳香族ポリエステルにラクトン類を付加重合させる、耐熱性、耐加水分解性に優れたポリエステルブロック共重合体の効率よい製造方法に関する。

本発明の II は、本発明の I で得られたポリエステルブロック共重合体を、さらに固相状態で反応させることにより、耐熱性、耐加水分解性に優れ、より高い分子量のポリエステルブロック共重合体を製造する方法に関する。

本発明の III は、耐熱性、耐加水分解性、色相、熔融粘度安定性に優れるポリエステルブロック共重合体樹脂組成物及びその製造方法に関する。

本発明の IV は、金属およびポリ塩化ビニル（PVC）との接触下において、耐熱性に優れたポリエステルブロック共重合体組成物、及びポリエステルブロック共重合体系樹脂を使用したヒーター線用の感熱体に関する。

本発明の V、VI は、ブロー成形性、耐熱性に優れたポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の VII は、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類からなるポリエステルブロック共重合体組成物、及びその製造方法に関し、ブロー成形性、耐熱性に優れる。

## 背景技術

本発明の I 及び II に関する従来技術は以下の通りである。

ポリブチレンテレフタレート単位のような結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ（アルキレンオキシド）グリコールのような脂肪族ポ

リエーテルおよび／またはポリラクトンのような脂肪族ポリエステルおよび／または芳香族ポリエステルでありながら長鎖ジオールと芳香族ジカルボン酸との組み合わせで結晶性を低下させたポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体の多くは、柔軟性などの機械的性質を備え、耐熱性、耐薬品性に優れた熱可塑性エラストマーとして、広く自動車部品、電気・電子部品等に用途を拡大している。

従来、結晶性芳香族ポリエステルに柔軟性を賦与する技術としては、特公昭48-4116号公報には、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との反応から弾性を有するブロック共重合体を得る方法が記載されている。ここに記載された方法はラクトン類の付加反応によりブロック共重合体を得られることを示した最初のものであるが、上記反応後の残存未反応モノマーの重要性とか技術的効果に関しての記載は全く無く、又得られたブロック共重合体の融点に関する記載もない。

一方、特公昭52-49037号公報には、結晶性芳香族ポリエステルの存在下でラクトン類を前者が固相の状態で重合させる方法が記載されている。この記載によれば、熔融状態で反応させる方法は結晶性芳香族ポリエステルの融点の著しい低下を招く問題を有しており、固相の状態で反応を行うことで解決できることを示しているが、低温での反応であるため非常に長い反応時間を必要とし、生産性が悪いため実用性に欠けるという問題を含む。

又、特公平8-9661号、同5-23289号、同5-23290号、同7-33434号、同7-33435号、特開平5-43666号、同5-43667号等の公報の何れも、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを連続的に反応させる方法について記載されており、またこのうちのいくつかは未反応のラクトン類を除去する工程を含む旨の記載がある。ここに記載の未反応ラクトン類

の除去は、ポリエステルブロック共重合体のモノマー臭を低減させる効果を有し、しかも連続的除去操作を行うことにより、ポリエステルブロック共重合体中の未反応ラクトン類の濃度が更に低下する効果を有する。

また上記先行技術のうちのいくつかは、固相状態において重縮合反応を行う工程を含み、固相状態での重縮合反応はポリエステルブロック共重合体（P1）の溶液粘度を増大させる効果を有することが記載されている。

しかしながらこれら何れの記載も、得られる樹脂の融点をはじめとする熱的性質が、用いられる原料、反応温度、反応時間及び未反応ラクトン類の除去の条件により決定されると言うもので、装入ラクトン量を増やし、未反応ラクトン類量を残すことにより熱的性質を意図的に向上させようとする技術的思想、具体的方法等は示されていない。

特開平2-252729号及び同4-72325号の各公報には、得られるブロック共重合体の融点を高める方法が記載されている。特開平2-252729号公報は、より低温で結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を溶解させるものであり、熱による分解反応を低減する方法としての効果はあるが、融点低下を防止する効果は小さく、また場合によっては反応時間の長期化を招き、好ましくない。更に、特開平4-72325号公報にはラクトン類の一部をあらかじめ高分子量化した状態で加える旨記載されており、効果的に融点の上昇を実現することができるが、本来安価なラクトン類であるにもかかわらず、予めその一部をポリマー化する方法は全体の経済性に少なからず悪影響を与える問題がある。

特開昭61-287922号公報には、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルを製造する方法において、熔融した結晶性ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合した後、固相の状態で反応させることを特徴とする弾性ポリエステルの製造方法が記載されている。しかし、この方法においても装入ラクトン量を増やし、未反応ラクトン類量を残



すことにより熱的性質を意図的に向上させようとする技術的思想、具体的方法等は示されていない。

このように高い融点を有し、且つ高分子量のポリエステルブロック共重合体を効率よく製造する方法としては依然として不十分なものであった。

本発明のIIIに関する従来技術は下記のようなものである。

本発明のIに関する従来技術で述べた、ハードセグメントとソフトセグメントとからなるポリエステルブロック共重合体に関しては、しかしながら工業的な重合法によって製造されたものは耐熱性、耐加水分解性が十分でなく、また中空吹き込み成形や押出成形などの高熔融粘度が必要とされる熔融成形法に適用した場合、成形性が悪いという問題が生じていた。

従って、ポリエステルブロック共重合体の耐熱性、耐加水分解性を向上させる方法としてこれまでに種々の方法が提案されている。またその多くには同時に熔融粘度を向上させる方法が提案されている。例えば、特公昭52-30999号公報、前記特公昭52-49037号公報には、固相重合による高粘度化方法が提案されている。しかしながらここに示されたような高粘度化方法では、非常に長い時間の加熱が必要であり、また加水分解性については何ら改良されていない。特公平3-77826号公報には、1官能エポキシ化合物と2官能エポキシ化合物とを熔融混合する方法が提案されている。この方法によれば耐熱性、耐加水分解性が向上するものの、耐加水分解性が十分でなく、且つ粘度上昇も不十分なものである。この方法により得られるポリエステルエラストマー共重合体の耐加水分解性を十分なものとするためには、過剰のエポキシ化合物を添加する必要がある、融点の低下を招いたり、再加熱時の粘度変化が大きく、より精密な成形加工を行う場合の加工安定性に問題がある。

特公平4-21703号、特公平1-52441号、特公昭61-42930号公報には、さらにカルボン酸の金属塩を反応の促進剤として添加している。し

かしながら、ここで得られる樹脂の熔融粘度はいまだ十分でなく、またこのような金属塩類の添加は耐加水分解性への悪影響が懸念されるばかりか、色相を悪化させる原因となるため好ましくない。一方、熔融粘度安定性を改善する方法として特公昭63-31491には、エポキシ化合物とカルボン酸類を添加する方法が提案されている。この方法は耐加水分解性を悪化させるカルボン酸を添加するもので、十分な耐加水分解性を得るためには大量のエポキシ化合物の添加が必要となり、コストアップ、結晶性の低下を招く。

本発明のIVに関する従来技術は下記のようなものである。

近年では、電線をはじめとするあらゆる分野で、合成樹脂と金属およびPVCとの複合材料が使用されている。これらの複合材料は、押出成形法あるいは融着法により成形され、各種の用途に用いられている。

この様な材料の用途の一つに、耐熱性が要求される電気毛布や電気カーペットのヒーター線などがある。

ヒーター線の構造は、一般的に図1に示す通り、芯線1、ショート線2、発熱線3、感熱体4と外皮5から成る。この感熱体4はヒューズ機能を持つ。

これは異常昇温時に、感熱体4が狭い温度範囲で融解し、ヒーター回路を遮断させるためであり、これまでナイロン12及びナイロン11が主に用いられている。また、芯線1には耐熱性ポリエステル、外皮5にはPVC、ショート線2及び発熱線3には銅及び銅合金が用いられている。

これらの複合素材から成るヒーター線は、その機能上熱履歴が多く、感熱体4の耐熱性が悪いと、発熱線3からの発熱が正常範囲であっても、ヒーター回路が遮断したり、逆に異常昇温時にもヒューズ機能が作動せず、火災を招いたりする。

従来、この感熱体4としては主に、ナイロン12及びナイロン11のような樹脂が使用されている。

これらの樹脂としては、耐熱性に優れており、添加剤を含まない樹脂、あるいはヒンダードフェノール系耐熱安定剤を配合し、熱劣化を防止した樹脂組成物が

用いられているが、問題が多い。

本発明のV、VI及びVIIに関する従来技術は下記のようなものである。

芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させてポリエステルブロック共重合を製造する方法としては、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させる方法（特開昭48-4116号公報）、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ、得られる初期共重合体に多官能アシル化剤を反応させて鎖延長させる方法（特開昭48-4115号公報）、結晶性芳香族ポリエステルの存在下でラクトン類を固相重合させる方法（前記特公昭52-49037号公報）等が知られている。

これらの方法によって得られるポリエステルブロック共重合体は、優れたゴム状弾性を有し、且つ耐候性においても優れたものであるが、耐熱性が不十分であり、高温に長時間曝されると粘度、強度、伸度等の低下が著しいという欠点がある。また、ブロー成形において重要な因子となる歪み硬化性という特性を持ち合せておらず、ブロー成形において均一な厚みの成形物を得ることはできない。

そこで、上記の様なポリエステル型ブロック共重合体の耐熱性や成形性を改善するため、1官能以上のエポキシ化合物を配合する方法（特開昭58-162654号公報）、1官能以上のエポキシ化合物および脂肪族カルボン酸金属塩を配合する方法（特開昭59-152947号公報）、1官能以上のエポキシ化合物およびエチレン-カルボン酸共重合体を配合する方法（特開昭59-155458号公報）等が提案されたが、これらの方法によって得られる組成物は熔融粘度が比較的低い、熔融粘度の伸長速度依存性と脂肪族カルボン酸金属塩配合量との相関が取り難く品質が安定しない、耐熱性が低下する等の問題点があった。

最近、これらの問題点を全て解決させる方法として2官能以上のエポキシ化合物およびイミダゾール化合物を配合する方法（特開平07-331046号公報）が提案されたが、熔融粘度の伸長速度依存性（歪み硬化性ともいう。即ち、伸ばす速度を増すと熔融粘度が増す性質。したがって、歪み硬化性が大きいとブ

ロー成形時に伸ばされたところは粘度が大きくなるので伸びすぎず、伸びていないところは粘度が低いので伸ばされる結果、均一な厚みが得られる。)は未だ不十分であり、ブロー成形において均一な厚みの成形物を得ることはできず、また着色が著しいという問題点を有していた。

#### 発明の開示

本発明 I の目的は、結晶性芳香族ポリエステルからポリエステルブロック共重合体の製造方法を提供することであり、具体的には低結晶性であり、耐熱性、加工性、更には耐加水分解性に優れ、高い熔融粘度を有するポリエステルブロック共重合体を製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、結晶性芳香族ポリエステルの結晶性を低下せしめた、耐熱性、加工性、耐加水分解性、高熔融粘度に優れるポリエステルブロック共重合体を製造する方法を検討した結果、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) を反応させてポリエステルブロック共重合体 (P 1) を製造する方法において、上記結晶性芳香族ポリエステル (A 1) に対するラクトン類 (B) の装入量と得られるポリエステルブロック共重合体 (P 1) 中の残存未反応ラクトン類の量を制御することにより、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) の熱的な性質を向上させることが可能となることを見出し、本発明 I を完成するに至った。

本発明 II の目的は、結晶性芳香族ポリエステルから、高分子量のポリエステルブロック共重合体の製造方法を提供することであり、具体的には低結晶性であり、耐熱性、加工性、更には耐加水分解性に優れ、高い熔融粘度、より高い分子量を有するポリエステルブロック共重合体を製造する方法を提供するものである。

本発明者らは、結晶性芳香族ポリエステルの結晶性を低下せしめ、耐熱性、加工性、耐加水分解性、高熔融粘度に優れるポリエステルブロック共重合体を製造する方法を検討した結果、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させてポリエステルブロック共重合体 (P 1) を製造する方法において、上記反応によ

り得られるポリエステルブロック共重合体（P 1）中に残存する未反応ラクトン類の量を制御することによりポリエステルブロック共重合体（P 1）の熱的な性質を向上させることが可能となること、及び固相状態での反応を経て得られるポリエステルブロック共重合体（P' 1）がより高分子量となることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のIIIの目的は、耐熱性、耐加水分解性、および色相に優れ、さらに高い熔融粘度と熔融粘度安定性を有し成形加工に適するポリエステルブロック共重合体樹脂組成物及びその製造方法を提供するものである。

本発明者らは、耐熱性、耐加水分解性に優れ且つ色相に優れる樹脂組成物、さらに高い熔融粘度と熔融粘度安定性を有する成形加工に適するポリエステルブロック系共重合体を得るべく鋭意検討を行った結果、1官能以上のエポキシ化合物をポリエステルブロック共重合体に熔融混合した後、特定の条件下で加熱処理することによって上記課題を解決できることを見出し本発明のIIIに至った。

本発明のIVの目的は、前記ヒーター線のように熱履歴が多く、昇温時には100℃前後まで温度が上昇する中で、ナイロン12及びナイロン11のような感熱体は、ショート線あるいは発熱線としての銅あるいは銅合金と接触し、さらにショート線の巻かれた隙間においてPVC外皮と接触しているため、析出する銅イオン、または接触するPVCから脱離した塩酸が、複合的に作用し、熱劣化が促進され、耐熱性が不十分となる問題があり、この問題を解決することである。

本発明者らは、従来技術が有するかかる問題点を解決する為に鋭意研究した結果、ポリエステルブロック共重合体に、特定のエポキシ化合物及び金属錯化剤を配合し、加熱、混練して、ポリエステルブロック共重合体にエポキシ化合物が反応して得られたポリエステルブロック共重合体組成物が、高温下において銅及び銅合金などの金属およびPVCと接触した環境化においても、複合的な熱劣化を受けにくく、耐熱性に優れていることを見出し、本発明IVを完成するに至った。

本発明のV、VI及びVIIの目的は、ブロー成形を始めとする様々の成形に支障なく適用できる優れた成形性を有し、且つ耐熱性が良好でゴム弾性を有するポリエステルブロック共重合体組成物を提供するものである。

本発明者らは鋭意研究した結果、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基又はヒドロキシル基を3個以上有する多官能化合物を添加し、共重合して得られたポリエステルブロック共重合体に、エポキシ化合物を配合し、加熱、混練して得られたポリエステルブロック共重合体組成物は、歪み硬化性が向上して上記問題点を解決しうることを見出し、本発明V、VIを完成するに至った。

本発明者らは、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させてポリエステルブロック共重合体を得る際に、特定官能基を有する脂肪族又は芳香族多官能化合物の特定量を添加し、得られるポリエステルブロック共重合体にエポキシ化合物を添加し、固相状態で加熱して得られたポリエステルブロック共重合体組成物は、歪み硬化性が向上し、かかる問題点を解決し得ることを見出し、本発明VIIを完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)のA重量%に対してラクトン類(B)をB重量%反応させてポリエステルブロック共重合体(P1)100重量%(但し、 $A+B=100$ )を製造する方法において、結晶性芳香族ポリエステル(A1)のA重量%に対してラクトン類(B)を $(B+0.5)$ 重量%以上装入し、共重合体製造後のポリエステルブロック共重合体(P1)100重量%に対する未反応ラクトン類を0.5重量%以上とすることを特徴とするポリエステルブロック共重合体(P1)の製造方法に関する。

本発明の第2は、ラクトン類(B)を $(B+2.5)$ 重量%以上装入し、反応後のポリエステルブロック共重合体(P1)100重量%に対する未反応ラクトン類を2.5重量%以上とする本発明の第1記載のポリエステルブロック共重合

体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第3は結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）との反応割合（A/B）が95/5～20/80である本発明の第1又は2記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第4は、反応後のポリエステルブロック共重合体（P 1）中の未反応ラクトン類を除去する本発明の第1～3のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第5は、未反応ラクトン類の除去を連続的に行う本発明の第1～4のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第6は、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）とを反応槽に連続的に供給して付加重合せしめ、ポリエステルブロック共重合体（P 1）を連続的に取り出す本発明の第1～5のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第7は、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）がポリブチレンテレフタレートである本発明の第1～6のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第8は、ラクトン類（B）がカプロラクトンである本発明の第1～7のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造方法に関する。

本発明の第9は、本発明の第1～8のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体（P 1）の製造後、さらに固相状態にて反応をさせることを特徴とする高分子量ポリエステルブロック共重合体（P' 1）の製造方法に関する。

本発明の第10は、固相状態での反応が連続的に行われる本発明の第9に記載の高分子量ポリエステルブロック共重合体（P' 1）の製造方法に関する。

本発明の第11は、ポリエステルブロック共重合体（P）100重量部と、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C）0.1～5重量部を熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物（Q）を、不活性ガス雰囲気下に、固相で120℃以上、且つ、得られるポリエステルブロック共重合体組成

物（R）の融点未満の温度で加熱処理して得られるポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第12は、ポリエステルブロック共重合体（P）が結晶性芳香族ポリエステル（A1）とラクトン類（B）を反応させて得られたポリエステルブロック共重合体（P1）であることを特徴とする本発明の第11記載のポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第13は、ポリエステルブロック共重合体（P）が、結晶性芳香族ポリエステル（A1）を構成するモノマー成分と、低結晶性ポリエステル（A4）を構成するモノマー成分；脂肪族ポリエーテル（A2）；及び／又はポリラクトン（A3）との重縮合及び／又は開環重合により得られたポリエステルブロック共重合体（P2）であることを特徴とする本発明の第11記載のポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第14は、エポキシ化合物（C）が2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C2）であることを特徴とする本発明の第11～13のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第15は、ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）を、150℃以上、且つ、得られるポリエステルブロック共重合体組成物（R）の融点より100乃至5℃低い温度で加熱処理して得られる本発明の第11～14のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第16は、ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）を、加熱処理に先立ちポリエステルブロック共重合体組成物（R）の融点未満、且つ150℃以下の温度で予備加熱した後、更に加熱処理して得られる本発明の第11～15のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物（R）に関する。

本発明の第17は、ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物、フェニルアミン系化合物、ヒンダードアミン系化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を配合してなる本発明の第11～16のいずれか



に記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) に関する。

本発明の第18は、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) が酸価 0.5 mg KOH/g 以下、且つ、該組成物 (R) の融点 ( $T_m(R)$ ) が原料のポリエステルブロック共重合体 (P) の融点 ( $T_m(P)$ ) より 10℃ 低い温度以上であることを特徴とする本発明の第11～17のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) に関する。

$$T_m(P) - 10^\circ\text{C} \leq T_m(R)$$

本発明の第19は、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の熔融粘度安定性 ( $MI(T, P, t+10) / (MI(T, P, t))$ ) が 0.5～2.0 であることを特徴とする本発明の第11～18のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) に関する。

上式において、メルトインデックス ( $MI(T, P, t)$ ) 値は、JIS K 7210 に記された方法に基づき加熱温度 (T)、荷重 (P)、加熱時間 (t) において測定された値である。ここで、T は該組成物 (R) の融点より 5℃ 以上高い温度であり、JIS K 7210 の表 1 に記載されている試験温度の内、最も低い温度であり、P は  $MI$  値が 1～30 g/10 min. の範囲になるように選ばれた値である。 $MI(T, P, t+10)$  は上記 T, P の条件で加熱時間を t + 10 分にした場合の値である。

本発明の第20は、ポリエステルブロック共重合体 (P) 100 重量部と、1 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) 0.1～5 重量部を熔融混合したポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を、不活性ガス雰囲気下に、固相で 120℃ 以上、且つ得られるポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の融点未満の温度で加熱処理することを特徴とするポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の製造方法に関する。

本発明の第21は、結晶性芳香族ポリエステル (A1) とラクトン類 (B) を反応させて得られたポリエステルブロック共重合体 (P1) 100 重量部に対し、一官能以上のエポキシ化合物 (C) を 0.5 重量部～5.0 重量部、金属錯化剤

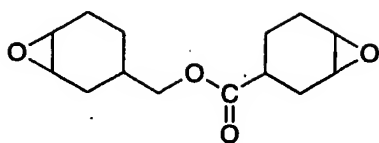
(G) を 0.01 ~ 3.0 重量部配合し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第 2 2 は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) が、酸成分 (a) としての芳香族ジカルボン酸、及び必要に応じて添加させる脂肪族ジカルボン酸および／または脂環式ジカルボン酸と、ジオール成分 (b) としての脂肪族ジオール、芳香族ジオールおよび／または脂環式ジオールとのポリエステルであることを特徴とする本発明の第 2 1 に記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

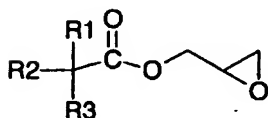
本発明の第 2 3 は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) が、ブチレンテレフタレートおよびエチレンテレフタレート単位を合計で 50 重量%以上含むことを特徴とする本発明の第 2 1 に記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第 2 4 は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) との共重合割合が、重量比 (A 1 / B) で 97 / 3 ~ 50 / 50であることを特徴とする本発明の第 2 1 ~ 2 3 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

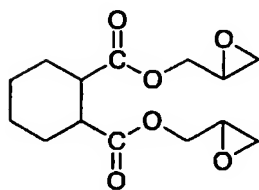
本発明の第 2 5 は、エポキシ化合物 (C) が、グリシジルエステルタイプのエポキシ化合物、下記一般式 (I) ~ (V) のいずれかで示される化合物、又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の第 2 1 ~ 2 4 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。



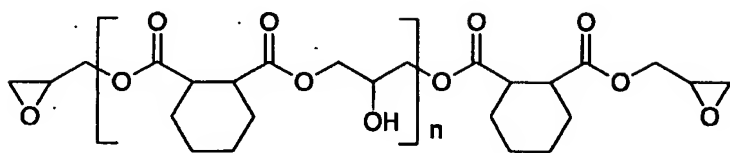
(I)



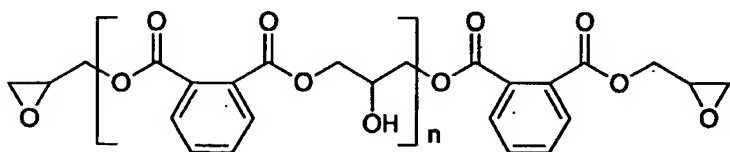
(II)



(III)



(IV)



(V)

(式中、R1、R2およびR3は、アルキル基で、少なくとも一つはメチル基であり、これらの炭素数の合計は8個である。またnは0～5である。)

本発明の第26は、金属錯化剤(G)がシュウ酸誘導体、サリチル酸誘導体及びヒドラジド誘導体の群から選ばれた1種以上であることを特徴とする本発明の第21～25のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第27は、本発明の第21～26のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物からなるヒーター線用の感熱体に関する。

本発明の第28は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、

ヒドロキシル基 (ii)、及び／又は、それらのエステル形成性基 (iii) の1種以上を3個以上有する多官能化合物 (D) の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル (A 1) 100モル%に対して0.1～100モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体 (P 3) 100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) の少なくとも1種を0.5～5.0重量部 (但し、2官能以上のエポキシ化合物は少なくとも0.2重量部含む)、及びカルボジイミド化合物 (E) を0～2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第29は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基 (i)、ヒドロキシル基 (ii)、及び／又は、それらのエステル形成性基 (iii) の1種以上を3個以上有する多官能化合物 (D) の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル (A 1) 100モル%に対して0.1～200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体 (P 3) 100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) の少なくとも1種を0.1～5.0重量部、及びカルボジイミド化合物 (E) を0～2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第30は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) が、酸成分 (a) として芳香族ジカルボン酸を必須成分として、必要に応じて添加させる脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸と、ジオール成分 (b) として脂肪族ジオール、芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールとのポリエステルであることを特徴とする本発明の第28又は29に記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第31は、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) が、ブチレンテレフタレート及び／又はエチレンテレフタレート単位を合計で50重量%以上含むことを特徴とする本発明の第28～30のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第32は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)との共重合割合が、本発明の第24に記載の割合と同じであることを特徴とする本発明の第28～30のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第33は、多官能化合物(D)の少なくとも1種がカルボキシル基(i)またはそのエステル形成性基を有することを特徴とする本発明の第29～32のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第34は、エポキシ化合物(C)が、本発明の第25に記載のものと同じである本発明の第28～33のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第35は、ブロー成形に使用される本発明の第28～34のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第36は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)および/またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する多官能化合物(D)の少なくとも一種を、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1～200モル%添加し、得られたポリエステルブロック共重合体(P)100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1～5.0重量部の範囲で配合し、熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を固相状態で加熱してなるポリエステルブロック共重合体組成物(R)に関する。

本発明の第37は、多官能化合物(D)が、少なくとも1個のカルボキシル基またはそのエステル形成基を有することを特徴とする本発明の第36に記載のポリエステルブロック共重合体組成物(R)に関する。

本発明の第38は、エポキシ化合物(C)が、少なくとも一種の2官能エポキシ化合物を含むことを特徴とする本発明の第36又は37に記載のポリエステル

ブロック共重合体組成物 (R) に関する。

本発明の第39は、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) が、酸価が0.5 mgKOH/g 以下であり、融点  $T_m$  (R) が、エポキシ化合物添加前のポリエステルブロック共重合体 (P) の融点  $T_m$  (P) よりも5℃低い温度以上

$$T_m(R) \geq T_m(P) - 5^\circ\text{C}$$

であることを特徴とする本発明の第36～38のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) に関する。

本発明の第40は、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) のMI値 (MI-A) と、 $T_m$  (R) より5℃以上高い温度であってJIS K 7210に記載された温度の内、より低い温度であるよう選択された温度にて10分加熱後のMI値 (MI-B) とから求められる熔融粘度安定性 ((MI-B)/(MI-A)) が0.5～2.0であることを特徴とする本発明の第36～39のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第41は、ブロー成形用である本発明の第36～40のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

本発明の第42は、結晶性芳香族ポリエステル (A) とラクトン類 (B) を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基 (i)、ヒドロキシル基 (ii) および/またはそれらのエステル形成性基 (iii) を分子中に3個以上有する多官能化合物 (D) の少なくとも一種を、結晶性芳香族ポリエステル (A) 100モル%に対して0.1～200モル%添加し、得られたポリエステルブロック共重合体 (P) 100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) の少なくとも1種を0.1～5.0重量部の範囲で配合し、熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物

(Q) を固相状態で加熱することを特徴とするポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の製造方法に関する。

本発明の第43は、固相状態で加熱する条件が、不活性ガス雰囲気下にて、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の固相における融点より低い温度から

ガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ120℃より高い温度 ( $T_a$ ) にて加熱することを特徴とする本発明の第42に記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法に関する。

$$T_g < T_a < T_m(R), \text{ 及び}$$

$$120^\circ\text{C} < T_a$$

本発明の第44は、固相状態で加熱する温度が、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の固相における融点より100乃至5℃以上低く、且つ150℃以上高い温度 ( $T_a$ ) にて加熱することを特徴とする本発明の第42に記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法に関する。

$$T_m(R) - 100^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_m(R) - 5^\circ\text{C}, \text{ 及び}$$

$$150^\circ\text{C} \leq T_a$$

本発明の第45は、固相状態で加熱する条件が、

(1) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ150℃より低い温度であり、且つ $T_a$ よりも低い温度 ( $T_b$ ) にて予備加熱した後、

(2) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ120℃より高い温度 ( $T_a$ ) にて加熱することを特徴とする本発明の第42～44のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法に関する。

予備加熱温度  $T_b$

$$T_g < T_b < T_m(R),$$

$$T_b < 150^\circ\text{C}, \text{ 及び}$$

$$T_b \leq T_a$$

加熱温度  $T_a$

$$T_g < T_a < T_m(R), \text{ 及び}$$

$$120^\circ\text{C} < T_a$$

## 図面の簡単な説明

第1図は、一例のヒーター線の構造を示す概略図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明 I を詳しく説明する。

本発明 I で得られるポリエステルブロック共重合体 (P 1) とは、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) を主成分とするハードセグメントと、少なくとも一部にラクトン類 (B) の反応により形成されるポリラクトンセグメントを有するものであれば特に限定されるものではないが、更に他の共重合体セグメントとして、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステルの他、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂肪族オキシカルボン酸と炭素数 2 ～ 12 のグリコール類の組み合わせからなる、上記結晶性芳香族ポリエステル (A 1) よりも低融点のポリエステルから選ばれた 1 種または 2 種以上を含んでもよい。

## 結晶性芳香族ポリエステル (A 1)

結晶性芳香族ポリエステル (A 1) は、酸成分 (a) として芳香族ジカルボン酸を必須成分として、必要に応じて添加させる脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸と、ジオール成分 (b) として脂肪族ジオール、芳香族ジオール及び／又は脂環式ジオールとのポリエステルであり、主としてエステル結合をもつポリマーであって、分子末端に水酸基及び／又はカルボキシル基を有するものであり、好ましく水酸基を持つものである。

## 酸成分 (a)

結晶性芳香族ポリエステル (A 1) を構成する具体的な酸成分 (a) を挙げると、芳香族ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナルトレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステルである。



また、必要に応じて添加される脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数2～20のジカルボン酸が適当であり、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼラン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸等が挙げられる。

更に、脂環式ジカルボン酸としては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

これらのジカルボン酸は、原料として使用する場合には、エステルや酸塩化物や酸無水物であっても構わない。

#### ジオール成分 (b)

次に、結晶性芳香族ポリエステル (A1) の具体的なジオール成分 (b) を挙げると、脂肪族ジオールとして、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリメチレングリコール等が挙げられる。

また芳香族ジオールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ナフタレンジオール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビスフェノールAとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物、例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシジエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシトリエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシポリエトキシフェニル) プロパン等が挙げられる。

更に、脂環族ジオールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシエトキシシクロヘキシル) プロパンや、水素化ビスフェノールAとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。

結晶性芳香族ポリエステル（A 1）としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレン-2, 6-ナフタレートなどが挙げられる。また、これらのポリエステルの混合物やこれらのポリエステルにさらにイソフタル酸単位、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸単位、p-オキシ安息香酸単位などが共重合された共重合ポリエステルも挙げることが出来る。中でもポリブチレンテレフタレートは、結晶性に優れており特に好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル（A 1）は、公知の方法により熔融状態において重合されたものをそのまま使用しても、また一旦ペレット等の固体状に成形した後、再度熔融させて使用しても、更には下記ラクトン類（B）を添加した後に熔融させて使用してもよい。

#### ラクトン類（B）

ラクトン類（B）としては、開環重合が可能な環状エステルであれば特に制限はなく、種々の4～12員環ラクトンや、グリコリド、ラクチド等、及びこれらの混合部が挙げられる。中でも熱的安定性と結晶性芳香族ポリエステルとの反応性や経済性の点からε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-プロピオラクトン、グリコリドやこれらのアルキル化物、例えばβ-メチル-δ-バレロラクトン、ラクチド等が好ましい。特にε-カプロラクトンが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）との反応における両者の使用割合は、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）／ラクトン類（B）が95／5～20／80の範囲であることが好ましいが、更に好適には90／10～30／70である。この場合、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）が上記比率の上限

を超えると、ラクトン類（B）との反応で得られるポリエステルブロック共重合体（P 1）の非結晶性又は低結晶性樹脂としての物性が充分でなく、逆に上記比率の下限未満の場合、樹脂のエラストマーとしての柔軟性が十分でなく、好ましくない。

本発明 I においては、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）の A 重量％に対してラクトン類（B）を（B + 0.5）重量％以上装入して、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）の A 重量％に対してラクトン類（B）を B 重量％反応させてポリエステルブロック共重合体（P 1）100 重量％（ここに、 $A + B = 100$ である。）を得るようにするので、ポリエステルブロック共重合体（P 1）製造後には、共重合体（P 1）100 重量％に対して未反応ラクトン類（B）が 0.5 重量％以上残存する。

上記 0.5 重量％以上なる数値は、原料としての結晶性芳香族ポリエステル（A 1）の A 重量％とラクトン類（B）の B 重量％が完全に反応した時点においてなお残存する未反応のラクトン類（B）の量であり、（ $A + B = 100$ ）重量％を基礎の数値として選択される数値であり、0.5 重量％以上の高い数値であるほど、反応速度は高くなる。0.5 重量％未満ではこの反応速度が極度に低下して実用性がなくなる。

なお、上記未反応ラクトン類とは、反応に使用されたラクトン類の一部であって、反応後にも残存し、使用されたラクトン類と同じ化学構造で存在しているラクトン類を指す。

通常、環状エステル類は一旦反応した後再度熱的に再生したり、或いは反応性を有する 2 量体や 3 量体を形成するが、原料と同じ構造を有するものであり、2 量体や 3 量体は含まない。反応により得られたポリエステルブロック共重合体（P 1）の反応マスを種々の方法（後述するガスクロマトグラフ分析が挙げられる。）にて分析し、実際に観測される残存分が未反応ラクトン類である。

本発明 I では、得られるポリエステルブロック共重合体 (P 1) は前述のごとく結晶性芳香族ポリエステル (A 1) に基づくハードセグメントとラクトン類 (B) に基づくセグメントを有するが、更に他の共重合体セグメントを含んでいてもよい。より具体的製造方法としては、脂肪族ポリエーテル (A 2) ; ポリラクトン (A 3) ; 芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂肪族オキシカルボン酸と炭素数 2 ~ 12 のグリコール類の組み合わせからなり、ブロック共重合体に組み込まれた状態において実際に融点を示さないよう調製された非結晶性もしくは低結晶性ポリエステル (併せて低結晶性ポリエステル (A 4) という。) を前述の結晶性芳香族ポリエステル (A 1) 及びラクトン類 (B) と共に用いてもよい。

脂肪族ポリエーテル (A 2) としては、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。中でもポリテトラメチレングリコールが安定性、柔軟性に優れており特に好ましい。

ポリラクトン (A 3) としては、ラクトン類 (B) の開環重合したものであり、具体的にはポリブチロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン等が挙げられる。中でもポリカプロラクトンが安定性の面から好ましい。

低結晶性ポリエステル (A 4) としては、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸と炭素数 2 ~ 12 のグリコール類の組み合わせからなる脂肪族ポリエステルであり、具体的にはポリブチレンサクシネート、ポリ 1, 6 - ヘキサンジオールサクシネート、ポリ 1, 6 - ヘキサンジオールアジペートなどが挙げられる。中でもポリ 1, 6 - ヘキサンジオールアジペートが安定性の面から好ましい。

低結晶性ポリエステル (A 4) としては、他に、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸と炭素数 2 ~ 12 のグリコール類の組み合わせからなるブロック共重合体のなかで融点を示さないよう調製された低結晶性ポリエステルであり、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、

ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、炭素数2～12のジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、炭素数2～12のオキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、および4～7員環のラクトン類を重縮合あるいは開環重合せしめて合成されるポリエステルである。

#### ポリエステルブロック共重合体 (P1)

上記において、結晶性芳香族ポリエステル (A1) のA重量%に対してラクトン類 (B) の装入量は $B + 0.5$ 重量%以上であって未反応ラクトン類の量は $0.5$ 重量%以上であることが必要であり、好ましくはラクトン類 (B) の装入量は $B + 1.0$ 重量%以上であって未反応ラクトン類の量は $1.0$ 重量%以上であり、さらに好ましくはラクトン類 (B) の装入量は $B + 2.5$ 重量%以上であって未反応ラクトン類の量は $2.5$ 重量%以上である。 $0.5$ 重量%未満では、得られるポリエステルブロック共重合体 (P1) の融点が低下し、更には融解熱量が減少し、特に融解ピークが低融点側に広がる。一方、未反応ラクトン類が $0.5$ を超えて多い場合、その量は特に制限されず、ポリエステルブロック共重合体 (P1) をペレット状に成形される際に揮発分が増加することにより作業環境を悪化させたり、未反応ラクトン類の除去が困難となるため、 $20$ 重量%以下が好ましく、 $10$ 重量%以下が特に好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル (A1) とラクトン類 (B) との反応に際しては、反応触媒を添加してもよいが無触媒で反応させてもよい。

触媒としてはエステル化反応触媒、エステル交換反応触媒、ラクトンの開環重合触媒で公知の触媒がすべて使用でき、具体的にはリチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、アンチモン、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属、これらの有機金属化合物、酸化物、有機酸塩、アルコール、アルコ

キシド等が挙げられる。特に好ましくは、錫、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、コバルトの有機金属化合物、酸化物、有機酸塩、アルコラート、アルコキシドである。なお、これらの触媒は2種以上併用してもよい。

結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)とを反応させる場合の温度は、これらが均一混合された状態で攪拌下に反応することが可能であれば特に制限を受けない。結晶性芳香族ポリエステル(A1)がラクトン類(B)に溶解することができる場合においては、結晶性芳香族ポリエステル(A1)の融点以下において充分攪拌することができるが、融点よりも高い温度下でなければラクトン類(B)に溶解しない場合、温度によっては加熱による影響で結晶性芳香族ポリエステル(A1)の分解反応等が進行し、得られるポリエステルブロック共重合体(P1)の樹脂物性を悪化させる。

従って反応温度としては、使用する結晶性芳香族ポリエステル(A1)の融点より20℃低い温度～50℃高い温度の範囲が好ましく、特に結晶性芳香族ポリエステル(A1)の融点より5℃低い温度～30℃高い温度範囲が好ましい。この温度範囲であれば何れの温度においても本発明の効果を発現できる。

結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)との反応時間は、両者を反応させてポリエステルブロック共重合体(P1)を製造でき、かつ反応後のポリエステルブロック共重合体(P1)中に残存する未反応ラクトン類の量を0.5重量%以上とする製造方法を実現する時間内であれば特に制限されるものではない。

上記本発明に係る条件を満たす製造方法を実現するための反応時間は温度、攪拌の状況、触媒等により変化するが、長い反応時間は生産性を悪化させるため、通常2～300分、より好ましくは5～120分の間で実施される。

結晶性芳香族ポリエステル（A1）とラクトン類（B）とを反応させる場合の雰囲気は、基本的には不活性ガス雰囲気下、或いは本質的に気相部を有しない加圧状態の雰囲気下が好ましい。酸素、水分の存在は樹脂の色相、分子量、耐加水分解性等を悪化させる。

結晶性芳香族ポリエステル（A1）とラクトン類（B）との反応時の圧力は、常圧付近から反応装置の形態によっては200 kg/cm<sup>2</sup>程度までの範囲内で任意に行うことが可能である。反応系が加圧系の場合には、外部から酸素や水分が混入しないようにすることが必要であり、又使用する結晶性芳香族ポリエステル（A1）やラクトン類（B）を予め公知の脱気、脱水方法により処理しておくことが好ましい。具体的には、減圧処理、不活性ガスパージ、乾燥操作を組み合わせで行われる。いかなる場合に於いても酸素、水分の存在量は少ないほど好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル（A1）とラクトン類（B）との反応装置は、原料、不活性ガス等の供給、加熱、加圧、混合攪拌、排出等前述の種々反応条件を実施しうる装置であれば特に制限を受けるものではない。

回分式反応装置としては、攪拌翼を有する槽型反応器等が用いられる。攪拌翼形状は実施する反応の状態によりより最適なものを選択する必要があるが、一般にダブルヘリカルリボン翼、ねじり格子翼等が好ましい。連続式反応装置としては、1本又は2本の攪拌軸を有する押出機又は類似の形態でありながら混合、自由表面形成、表面更新性に優れた装置等も使用しうる。又、スタティックミキサー等も適しており、これら2種以上を組み合わせ使用してもよい。

以上の各種態様で反応させて得られたポリエステルブロック共重合体（P1）から、未反応のラクトン類を除去することができる。このような除去操作を行っても本発明に係る製造方法による効果としてのポリエステルブロック共重合体

(P 1) の熱的性質の向上は十分に発現する。

ポリエステルブロック共重合体 (P 1) 中に残存する未反応ラクトン類の除去は、通常、加熱状態で減圧するか或いは不活性ガス等を流通させることにより実現しうる。

残存する未反応ラクトン類の除去は、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) を熔融状態に攪拌するか、あるいはペレット、粉体状に成形した状態でも実施しうるため加熱温度は特に制限はないが、熔融状態で行う場合はポリエステルブロック共重合体 (P 1) の融点よりも 5℃～50℃高い温度範囲から選ばれた温度が好ましい。50℃を超える場合、熱的に分解反応が進行し、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) の樹脂物性を悪化させる。一方ペレット、粉体状に成形した状態において行う場合は、加熱に伴うペレット間、粉体間のブロッキングの問題を回避し、しかも短時間に処理する必要があることを考慮して、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) の融点より 5℃～100℃低い温度範囲が好ましい。具体的には 100～280℃の範囲内で選択されることが好ましい。

前記残存する未反応ラクトン類を除去するに際し、減圧下に行う場合の圧力は、本質的に低いほど好ましいが、経済性を考慮すると 200 torr 以下が好ましく、0.1～50 torr がより好ましい。

一方、減圧下ではなくて不活性ガス雰囲気下で行う場合は、該ガスの流通下に行う場合も含めて窒素、アルゴン、ヘリウムのような代表的な不活性ガスを用いることが好ましい。しかし、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) の温度が十分に低くすることができ、酸素による熱劣化反応が問題とならない場合においては、空気を用いることも可能である。この場合においても水分はできるだけ取り除いた状態で行うことが好ましい。

残存する未反応ラクトン類の除去装置としては、該未反応ラクトン類を気化さ



せた状態で系外に取り出せる装置であれば特に制限はない。例えば回分式の槽型反応器を減圧状態に保ってもよく、横型あるいは縦型の塔型反応器に攪拌、表面更新、表面形成を行うための攪拌軸を1乃至は2有する装置を回分式又は連続式に用いてもよい。又、これら2種以上を組み合わせ使用してもよい。固体状態においては、ホッパードライヤーのような塔型の装置を用いるか、槽型の装置を振動あるいは回転させ得るようにした装置を用いて行うこともできる。

以上のような反応及び未反応モノマーの除去に係る温度、圧力、攪拌等の条件は、実際にポリエステルブロック共重合体（P 1）の合成が終了するか、又は未反応モノマーの除去を終了するまで、一定に保持する必要はなく、必要に応じて適宜変化させてもよい。

前記残存する未反応ラクトン類の量は、回分式の反応器を用いる製造方法の場合、樹脂を徐々に取り出し、場合によっては未反応モノマーを除去することもあり、樹脂を取り出す度に未反応のラクトン類の量が変化するが、この場合は取り出された樹脂毎の未反応ラクトン類の量の加重平均値である。これに対して、回分式の反応器を用いた反応の後、樹脂を徐々に取り出さず、反応マス全体から同装置内で未反応ラクトンの除去操作を行う場合は、除去を行う直前の未反応ラクトン類の量を以て示す。

連続式反応機を用いて結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させる場合においては、連続的に取り出された樹脂中の未反応ラクトン類の量を示す。その後、未反応ラクトンの除去操作を行う。

本発明の効果は、少なくとも一部の工程、特に重合工程を連続化する場合に、より高くなる。これは連続したプロセスにおいて、本発明に係る未反応モノマーの量を一定に保つことが容易であるためである。

本発明に係る結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）の反応を、酸化防止剤、熱安定剤等の安定剤の存在下に行ってもよい。このような化合物の添加は、反応の初期の他、反応の途中又は反応の終期のいずれでもよい。更に顔料、耐候剤の他、金属封止剤、充填剤、変性剤のような添加剤等をも上記添加剤と同時に又は別々に添加しても差し支えない。

本発明 I により得られたポリエステルブロック共重合体（P 1）は、射出成形、押出成形、ブロー成形等の方法で成形される自動車部品、電気機器関係部品、工業用品等あらゆる用途に使用され得るが、特に熔融時の特性が重要となるヒーター線の溶断層等の用途に特に好適に用いられる。

以下、本発明 II について詳細に説明する。

以上、本発明 I で、結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）との反応で得られた、所定量の未反応ラクトン類が残ったポリエステル共重合体（P 1）の反応マスは、未反応ラクトン類を除去して固相状態でポリエステル共重合体（P）の重縮合により高分子量化を行っても、又は除去することなくそのまま固相状態でポリエステル共重合体と未反応ラクトン類との反応を平行させながら重縮合により高分子量化を行ってもよい。

ポリエステルブロック共重合体中（P 1）の反応マスに残存する未反応ラクトン類の除去を行う場合は、本発明 I で述べた、未反応ラクトン類の除去方法、装置、条件が適用できる。

第 2 段階の固相状態での反応は、得られる高分子量ポリエステルブロック共重合体（P' 1）の融点以下で行われるが、ブロッキング等の問題を回避しつつ重縮合反応を進行させる目的から、ポリエステルブロック共重合体（P' 1）の融点より 5℃低い温度以下が好ましく、130℃以上が好ましいが、より好適には

該融点より20℃低い温度以下であり、150℃以上が好ましい。

上記固相重縮合時の雰囲気は、ガスの減圧下又は流通下のいずれでもよいが、ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウムのような不活性ガスが好ましい。

この雰囲気の高圧は減圧の場合は低いほど好ましく、200 torr以下が好ましいが、0.01～50 torrの範囲がより好ましい。

不活性ガス中の水分、酸素等は樹脂物性を悪化させるため、少ないほど好ましく、公知の手段で除去されうる。固相反応時間は得られる樹脂の物性により自由に選択できるが、通常1～50時間、より好適には6～35時間、更に好ましくは10～24時間の範囲で実施される。

固相状態で反応せしめる装置としては、上記操作を行うことのできる装置であれば特に制限はなく、例えばホッパードライヤーのような塔型の装置を用いるか、槽型の装置の振動又は回転装置を用いて行われる。加熱により生じる水分、グリコール等のアルコール成分、樹脂中に含まれる未反応ラクトン等の残存揮発成分等を除去できる装置を別途用意することにより、より好適に操作を行うことが可能となる。

本発明IIの効果は、一部の工程、特にポリエステルブロック共重合体(P1)を得る工程とその後の固相反応工程を連続的に行う場合に、より高くなる。これは連続したプロセスにおいて、ポリエステルブロック共重合体(P1)に含まれる未反応モノマーの量を一定に保つことが容易になることによる。

本発明においては、以上の様に反応させて得た高分子量ポリエステルブロック共重合体から、未反応のラクトン類を除去することもできる。このような操作を行っても本発明に係る製造方法により発現する高分子量のポリエステルブロック共重合体の熱的性質の向上効果は十分に発現する。なお、固相反応に移る前のポ

リエステルブロック共重合体中に残存する未反応ラクトン類の量は、得られる高分子量ポリエステルブロック共重合体の物性を左右するものであるから、結晶性芳香族ポリエステル（A）に対するラクトン類の所望量をあらかじめ加えておくことにより、好ましいポリエステルブロック共重合体を得られ、又、該共重合体中の結晶性芳香族ポリエステル（A）に基づく単位とラクトン類（B）に基づく単位の割合を調整することが可能である。

高分子量ポリエステルブロック共重合体（P' 1）の反応生成物からの未反応ラクトン類の除去は、本発明の I で示す第 1 段階で製造したポリエステルブロック共重合体（P 1）から未反応ラクトン類を除去する種々の方法、装置、条件が適用できるが、ポリエステルブロック共重合体（P 1）から未反応ラクトン類を除去する際に使用した方法と異なってもよい。

以上のような反応、未反応モノマーの除去の状態は、実際に高分子量ポリエステルブロック共重合体を得たり、未反応モノマーの除去が終了するまでに、温度、圧力、攪拌状態等を変化させることにより調整することができる。

本発明 II により得られる高分子量ポリエステルブロック共重合体（P' 1）は、射出成形、押出し成形、ブロー成形等の方法で成形される自動車部品、電気機器関係部品、工業用品等あらゆる用途に使用され得るが、特に熔融時の特性が重要となるヒーター線の溶断層等の用途に特に好適に用いられる。

以下、本発明の III を詳しく説明する。

本発明の III で使用するポリエステルブロック共重合体（P）とは、結晶性芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、脂肪族ポリエーテル；ポリラクトン；および脂肪族ポリエステル、あるいは芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、炭素数 2 ～ 12 のグリコール類の組み合わせからなる、少なくともハードセグメントを構成する結晶性芳香族ポリエステルよりも低融点

のポリエステルから選ばれた1種または2種以上を組み合わせた共重合成分をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体であれば、その製造方法は特に限定されるものではない。

ポリエステルブロック共重合体(P)の一つは、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)の反応により得られるポリエステルブロック共重合体(P1)である。共重合体(P1)としては、本発明のI又はIIで示されるポリエステルブロック共重合体(P1)又は高分子量ポリエステルブロック共重合体(P'1)も使用できる。

ポリエステルブロック共重合体(P)の他の一つは、結晶性芳香族ポリエステル(A1)を構成するモノマー成分と、低結晶性ポリエステル(A4)を構成するモノマー成分；脂肪族ポリエーテル(A2)；及び／又はポリラクトン(A3)との重縮合および／または開環重合により得られたポリエステルブロック共重合体(P2)であつてもよい。

ポリエステルブロック共重合体(P)の製法としては、例えば、あらかじめ用意したソフトセグメントを構成するポリマーの存在下、ハードセグメントを構成するジカルボン酸成分あるいはそのエステル形成性誘導体とジオール成分、あるいはそのエステル形成性誘導体の重縮合を行う方法、逆にハードセグメントを構成するポリマーの存在下、ソフトセグメントを構成するジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、オキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、および／又はラクトン類を重縮合あるいは開環重合せしめる方法であつてもよい。

以上のような方法はバッチ的にでも連続的にでも行うことが可能であり、且つ攪拌翼を備えた槽型反応器、攪拌翼を備えた塔型反応器、さらには翼が固定された塔型反応器、さらには押出機においてもポリエステルブロック共重合体(P)を得ることができる。

ハードセグメント

### 結晶性芳香族ポリエステル (A1)

本発明において、ハードセグメントを構成する結晶性芳香族ポリエステル (A1) は、本発明 I で記載したものが使用できる。

### ソフトセグメント

本発明において、ソフトセグメントを構成するものは、脂肪族ポリエーテル (A2)、ポリラクトン (A3)、及び低結晶性ポリエステル (A4) である。これらは、本発明 I で記載されたものが使用できる。

ソフトセグメントを構成する上記各成分は、少なくともハードセグメントを構成する結晶性芳香族ポリエステルよりも低融点であり、ほとんどの場合、ポリエステルブロック共重合体 (P) 中において結晶性を示さない。ソフトセグメントが脂肪族ポリエステル成分である場合、過剰の熔融状態での処理は熱による分解反応に加えて、エステル交換反応が必要以上に進行してしまい、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の融点を低下させるため好ましくない。本発明 III では、より低い温度で加熱処理が行われるので上記の熱による分解、着色、及び融点の低下が顕著に低減される。

本発明 III で使用されるポリエステルブロック共重合体 (P) における結晶性芳香族ポリエステルからなるハードセグメント成分とこれより低融点のポリエーテル、脂肪族ポリエステル等ソフトセグメント成分の割合は、得られるポリエステルブロック共重合体 (P) の機械的性質から、結晶性芳香族ポリエステル/ソフトセグメント構成成分の重量比で好ましくは 99/1 ~ 20/80、より好ましくは 98/2 ~ 30/70 である。

なお、ハードセグメントとソフトセグメントは必ずしも全て化学結合しているとは限らず、両者の一部が混合物をなしていてもよい。

ポリエステルブロック共重合体（P）を得るために、重縮合反応あるいは開環重合を行う際、触媒を添加してもよいし、無触媒で反応させてもよい。触媒としては本発明 I で記載したものが使用できる。

#### エポキシ化合物（C）

本発明 III においてポリエステルブロック共重合体（P）と反応させるエポキシ化合物（C）は、1 個以上のエポキシ基を有するものであり、その構造を特に制限されるものではない。

エポキシ化合物（C）としては、1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C 1）及び 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C 2）が使用され、両者は混合して使用することができる。例えば、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック樹脂とエピクロロヒドリンより得られるノボラック型エポキシ樹脂、カルボン酸とエピクロロヒドリンより得られるグリシジルエステル類、脂環化合物から得られる脂環化合物型エポキシ化合物、アルコール性水酸基を有する脂肪族あるいは芳香族化合物とエピクロロヒドリンより得られるグリシジリエーテル類、エポキシ化ブタジエン、および 2 重結合を有する化合物と過酸化物から得られるエポキシ化合物がある。

具体的にはメチルグリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテルのような 1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C 1）、ジエチレングリコールジグリシジリエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エステル、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（エポキシ化 S B S）などの 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C 2）が挙げられる。

本発明IIIにおいて、エポキシ化合物（C）の添加量は、用いられるポリエステルブロック共重合体（P）の末端に存在する水酸基、カルボキシル基の量、あるいは最終的に得られる組成物の要求特性によっても変わってくるが、好ましくはポリエステルブロック共重合体（P）100重量部に対して0.1から5重量部であり、さらに好ましくは0.2～3重量部である。エポキシ化合物（C）の添加量が0.1重量部より少ないと、本発明による作用効果（特に耐熱性、耐加水分解性の向上効果）が有意に発揮されず、また5重量部を超えるような多量になると、成形品の表面の平滑性や機械特性に悪影響を与える。

ポリエステルブロック共重合体（P）とエポキシ化合物（C）は、熔融状態で混合させる。それらの配合方法には一切制限がなく、均一に混合できる方法であればどのような方法を採用してもよい。エポキシ化合物（C）の熔融混合温度は、ポリエステルブロック共重合体（P）の軟化温度よりも3℃程度高い温度から60℃高い温度までの温度範囲で行うことが好ましく、さらに5℃程度高い温度から40℃程度高い温度範囲で行うことがより好ましい。混合温度が高い場合には熱による分解反応が促進され、これにより耐熱性、耐加水分解性および色相が悪化する。混合温度が低い場合には、結晶化やエポキシ化合物（C）の分散状態が悪くなる。熔融混合時間は10秒～10分程度であり、好適には30秒～5分で設定される。

ポリエステルブロック共重合体（P）とエポキシ化合物（C）の反応は、触媒の存在下行うことができる。一般にエポキシ類の反応に使用されるものはすべて使用でき、アミン類、トリフェニルフォスフィン（TPP）等の燐化合物、カルボン酸、有機スルホン酸、硫酸およびこれら酸性化合物の例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属等を含む金属塩が具体例として挙げられる。また、触媒は2種以上を併用してもよい。触媒は、エポキシ化合物（C）と同時に添加してもよいし、エポキシ化合物（C）をあらかじめ熔融状態でポリエステルブロック共重合



体（P）に分散させた後に添加しても、逆に、あらかじめポリエステルブロック共重合体（P）に触媒を分散させた後、エポキシ化合物（C）を添加してもよい。

本発明IIIにおいて、ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物、アミン系化合物、ヒンダードアミン系化合物からなる群から選択された1種または2種以上の化合物を安定剤として配合することにより効果的に本発明による効果を実現できる。

これらの安定剤は、ポリエステルブロック共重合体組成物の酸化防止あるいは熱安定性への効果があるため、通常、原料として使用するポリエステルブロック共重合体（P）に添加されているのが一般的である。

これらの安定剤の具体例としては、アルキル化モノフェノール、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2, 6-ジノニル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデカ-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物、アルキルチオメチルフェノール、例えば2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール、ハイドロキノンとアルキル化ハ

イドロキノン、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、ステアリン酸3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル、アジピン酸ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)。

クロマン誘導体、例えば $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)。ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-sec-アミルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。アルキリデンビスフェノール、例えば、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチル

フェノール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール=ビス[3, 3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチラート]、ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタラート、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-ペンタン。

O-, N-およびS-ベンジル化合物、例えば、3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル=4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルーメルカプトアセテート、トリデシル=4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルーメルカプトアセテート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ジチオテレフタル酸ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル=3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルーメルカプトアセテート。ヒドロキシベンジル化マロン酸エステル、例えば、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル)マロン酸ジオクタデシル、2-(3-tert-ブチル-4

ーヒドロキシー5ーメチルベンジル) マロン酸ジオクタデシル、2, 2ービス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) マロン酸=ジードデシルメルカプトエチル、2, 2ービス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) マロン酸=ビス [4ー (1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル) ーフェニル]。ヒドロキシベンジル芳香族化合物、例えば、1, 3, 5ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) ー2, 4, 6ートリメチルベンゼン、1, 4ービス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) ー2, 3, 5, 6ーテトラメチルベンゼン、2, 4, 6ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) フェノール。トリアジン化合物、例えば、2, 4ービスオクチルメルカプトー6ー (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニリノ) ー1, 3, 5ートリアジン、2ーオクチルメルカプトー4, 6ービス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニリノ) ー1, 3, 5ートリアジン、2ーオクチルメルカプトー4, 6ービス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェノキシ) ー1, 3, 5ートリアジン、2, 4, 6ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェノキシ) ー1, 3, 5ートリアジン、1, 3, 5ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジル) イソシアヌラート、1, 3, 5ートリス (4ーtertーブチルー3ーヒドロキシー2, 6ージメチルベンジル) イソシアヌラート、2, 4, 6ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニルエチル) ー1, 3, 5ートリアジン、1, 3, 5ートリス (3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサヒドロー1, 3, 5ートリアジン、1, 3, 5ートリス (3, 5ージシクロヘキシルー4ーヒドロキシベンジル) イソシアヌラート。

ベンジルホスホン酸エステル、例えば、2, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホン酸ジメチル、3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル、3, 5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5ージーtertーブチル

-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのカルシウム塩。アシルアミノフェノール、例えば、ラウリン酸4-ヒドロキシアニリド、ステアリン酸4-ヒドロキシアニリド、オクチル=N-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-カルバメート。 $\beta$ -(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の下記の一価または多価アルコールとのエステル、アルコールの例：メタノール、エタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン。 $\beta$ -(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、アルコールの例：メタノール、エタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン。

$\beta$ -(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、アルコールの例：メタノール、

エタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、*N*, *N'*-ビス (ヒドロキシエチル) シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、アルコールの例: メタノール、エタノール、*n*-オクタノール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、*N*, *N'*-ビス (ヒドロキシエチル) シュウ酸ジアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン。 $\beta$ - (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、例えば *N*, *N'*-ビス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキサメチレンジアミン、*N*, *N'*-ビス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリメチレンジアミン、*N*, *N'*-ビス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジン。

アミン系抗酸化剤、例えば *N*, *N'*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ビス- (1, 4-ジメチルペンチル) -*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ビス (1-エチル-3-メチルペンチル) -*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ビ

ス (1-メチルヘプチル) - p-フェニレンジアミン、N, N' - ジシクロヘキシル - p-フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル - p-フェニレンジアミン、N, N' - ビス (ナフチル-2) - p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル - N' - フェニル - p-フェニレンジアミン、N- (1, 3-ジメチルブチル) - N' - フェニル - p-フェニレンジアミン、N- (1-メチルヘプチル) - N' - フェニル - p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル - N' - フェニル - p-フェニレンジアミン、4- (p-トルエンスルファモイル) ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ-sec-ブチル - p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N- (4-tert-オクチルフェニル) - 1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えば p, p' - ジ-第三ブチル-オクチルジフェニルアミン、4-n-ブチルアミノフェノール、4-ブチリルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタデカノイルアミノフェノール、ビス (4-メトキシフェニル) アミン、2, 6-ジ-第三ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス [(2-メチルフェニル) アミノ] エタン、1, 2-ビス (フェニルアミノ) プロパン、(o-トリル) ビグアニド、ビス [4- (1', 3'-ジメチルブチル) フェニル] アミン、tert-オクチル化 N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノ-およびジアルキル化 tert-ブチル/tert-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化 tert-ブチル/tert-ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化 tert-ブチル/tert-ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化 tert-ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3-ジヒドロ-3, 3-ジ

メチル-4H-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ-およびジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルフェノチアジンの混合物、モノ-およびジアルキル化tert-オクチルフェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 4-ジアミノブト-2-エン、N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリド-4-イル)ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸ビス(2, 2, 2, 6-テトラメチルピペリド-4-イル)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オール。

2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-sec-ブチル-5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールの混合物、2-(3'-tert-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)-カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、



2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)-カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、および2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール]; 2-[3'-tert-ブチル-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物;  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3-]_2$  (式中、 $R=3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェニル$ )。

2-ヒドロキシベンゾフェノン、例えば4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4, 2', 4'-トリヒドロキシおよび2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体。置換されたおよび非置換安息香酸のエステル、例えばサリチル酸4-tert-ブチルフェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸オクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル。ヒンダードアミン、例えばセバシン酸ビス(2, 2, 6, 6-テ

トラメチル-4-ピペリジル)、コハク酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロン酸=ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、ニトリロトリ酢酸トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)-ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、セバシン酸ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザス

ピロ [4, 5] デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシ-と4-ステアシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの混合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合生成物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ) エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合物並びに4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソ-スピロ [4, 5] デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソ-スピロ [4, 5] デカンとエピクロルヒドリンとの反応生成物。

2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、例えば2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-トリデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス

(2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシ-プロピルオキシ)フェニル] - 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシ-プロピルオキシ)フェニル] - 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [4-(ドデシルオキシ/トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) - 2-ヒドロキシ-フェニル] - 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシ-プロポキシ)フェニル] - 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ)フェニル - 4, 6-ジフェニル - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル) - 4, 6-ジフェニル - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシ-プロポキシ)フェニル] - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (2-ヒドロキシフェニル) - 4 - (4-メトキシフェニル) - 6-フェニル - 1, 3, 5-トリアジン。

亜リン酸エステルおよびホスホナイト、例えば亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル=アルキル、亜リン酸フェニル=ジアルキル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、ジステアリル=ペンタエリトリトール=ジホスフィット、亜リン酸トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)、ジイソデシル=ペンタエリトリトール=ジホスフィット、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)=ペンタエリトリトール=ジホスフィット、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)=ペンタエリトリトール=ジホスフィット、ビス-イソデシルオキシ-ペンタエリスリトール=ジホスフィット、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)=ペンタエリスリトール=ジホスフィット、ビス(2, 4, 6-トリ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)=ペンタエリスリトール=

ジホスフィット、トリステアリル＝ソルビトール＝トリホスフィット、テトラキス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）４，４’－ビフェニレンジホスホニット、６－イソオクチルオキシ－２，４，８，１０－テトラ－*tert*－ブチル－１，２，３，４－ジベンズ[d，g]－１，３，２－ジオキサホスホシン，６－フルオロ－２，４，８，１０－テトラ－*tert*－ブチル－１，２－メチル－ジベンズ[d，g]－１，３，２－ジオキサホスホシン，ビス（２，４－ジ－*tert*－ブチル－６－メチルフェニル）メチルホスフィット、ビス（２，４－ジ－*tert*－ブチル－６－メチルフェニル）エチルホスフィット。中でもトリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスフィットが好ましく、特に好ましいものは、亜リン酸トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）である。

このような化合物は、ポリエステルブロック共重合体（P）にあらかじめ含まれていてもよく、エポキシ化合物（C）と同時に添加してもよい。あるいはエポキシ化合物（C）をあらかじめ溶融状態でポリエステルブロック共重合体（P）に分散させた後添加しても、逆に、あらかじめエポキシ化合物（C）にこれらの化合物を分散させてもよい。

また、混合時にはさらに顔料、耐候剤や金属封止剤、充填剤、変性剤のような添加剤等を同時に、または別々に添加しても差し支えない。

以上のように溶融混合されたポリエステルブロック共重合体組成物（Q）は、さらに固相の状態で加熱処理され、ポリエステルブロック共重合体組成物（R）となる。

ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）の加熱処理の温度は、１２０℃以上、且つ、加熱処理により得られるポリエステルブロック共重合体組成物（R）の融点未満の温度である。

加熱処理の温度が組成物（R）の融点以上の場合には、樹脂が溶融することに

よる取り扱い上の不具合を生じ、さらに熱分解反応が促進される。また、加熱処理の温度が120℃より低い場合には耐熱性、耐加水分解性等の本発明による効果はほとんど得られない。より好ましくは、150℃以上、且つ、組成物(R)の融点より100乃至5℃低い温度で加熱処理される。

加熱処理の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスから選ばれる。微量に含まれる不純物、特に酸素、水分は一般に用いられる方法により低減させることが好ましい。このような不活性ガスは定常的に加熱処理を行う装置内に流通させてもよいし、装置内のガス雰囲気がおよそ不活性ガスにより満たされていれば装置を封止した状態で行ってもよい。さらに同様な条件に於いて装置内を減圧あるいは加圧に保ってもよく、加熱処理の間に前記の圧力を変動させてもよい。減圧を行う場合にはポリエステルブロック共重合体(P)或いはポリエステルブロック共重合体組成物(Q)に配合された種々の添加剤の揮散に注意する必要がある。好適には酸素濃度1容積%以下、水蒸気濃度1容積%以下の窒素ガス雰囲気下、1 torr～常圧に保って加熱処理する。加熱処理の時間は、ポリエステルブロック共重合体組成物(R)に要求される樹脂特性により決定される。通常、1～3,000分が好ましく、これより短い時間では本発明による効果は非常に小さく、長ければ本発明のポリエステルブロック共重合体組成物(R)の生産性が低下する。

本発明の別の実施態様として、ポリエステルブロック共重合体(P)とエポキシ化合物(C)を熔融混合して得たポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を、前記の加熱処理温度に保つ以前に、組成物(R)の融点未満、且つ150℃以下の温度で予備加熱することが好ましい。予備加熱を行うことにより、加熱処理の初期におけるポリエステルブロック共重合体組成物(Q)の分解反応を低下させることができ、熔融粘度の増加等の本発明の効果がより顕著に現れる。この場合の温度以外の条件は前述の加熱処理と同様の条件が適用されるが、装置は封止しない方が好ましい。さらに空気雰囲気下で行うことも可能である。予備加熱

温度が150℃より高い場合には予備加熱を行う前記の効果が小さく、加熱処理のみの場合との差違は見いだせない。より好ましい予備加熱温度は120℃以下である。

以上の加熱処理、予備加熱を行うための設備は、実際にポリエステルブロック共重合体組成物（Q）を所定の温度において、所定の時間、所定の雰囲気、圧力に保つことができる装置であれば特に制限を受けない。バッチや連続に操作し得る装置に、不活性ガスを供給できる装置、減圧を保つための装置、排出されたガス中より不純物を取り除く装置、不純物を取り除いた不活性ガスを再度供給する装置等を組み合わせて実施することができる。コーンブレンダーやホッパードライヤー等が好適に使用できる。

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物（R）は、ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）を、ある特性を有するまで加熱処理して得られる。

#### 酸価

ポリエステルブロック共重合体組成物（R）に望まれる特性の一つは酸価である。酸価とは樹脂中に含まれる酸成分を、溶媒に溶解した状態で水酸化カリウム等の塩基性物質で中和することにより求めた数値であり、1g中の樹脂の中和に必要なとされる水酸化カリウムのmg数（mg KOH/g）で表される。本発明の組成物（R）は、酸価が0.5mg KOH/g以下であることが好ましく、より好ましくは0.2mg KOH/g以下、最も好ましくは0.1mg KOH/g以下である。酸価が0.5mg KOH/gより高い状態のものは、耐加水分解性が悪く、本発明による効果が小さい。本発明によれば、より低い加熱処理温度により熱分解、着色が低減し、さらにより少ないエポキシ化合物（C）の添加量により、このような物性を実現することが可能である。さらにエポキシ化合物（C）の添加による融点の低下等の結晶性の低下を抑制することが可能となる。

#### 溶融粘度安定性

また、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) に望まれる特性のもう一つは、熔融粘度の安定性である。使用したエポキシ化合物 (C) が未反応の状態で多量に残存した場合、再熔融すると粘度の変化が確認される。

熔融粘度の安定性は、 $MI(T, P, t+10) / (MI(T, P, t))$  で表される。上式で、メルトインデックス ( $MI(T, P, t)$ ) 値は、JIS K 7210 に記された方法に基づき加熱温度 (T)、荷重 (P)、加熱時間 (t) において測定された値である。ここで、T は該組成物 (R) の融点より 5℃ 以上高い温度であり、JIS K 7210 の表 1 に記載されている試験温度の内、最も低い温度であり、P は MI 値が  $1 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ min.}$  の範囲になるように選ばれた値である。 $MI(T, P, t+10)$  は上記 T, P の条件で加熱時間を  $t+10$  分にした場合の値である。

本発明 III で得られる組成物 (R) が、熔融粘度安定性が  $0.5 \sim 2.0$  であり、より好ましくは  $0.75 \sim 1.50$  であり、最も好ましくは 1 に近いことである。本発明の方法によれば、より低い温度で加熱処理を行うので、熱による分解および着色を極力抑えつつ残存するエポキシ化合物 (C) を十分に反応させることが可能となり、その結果成形加工時の粘度変化を低減することが可能となる。

前記の様に製造された本発明 III のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) は、熔融混合のみにより得た従来の樹脂組成物に比較して、明らかに色相が改善される。これは、前述の 2 つの特性の何れかを達成するための熔融状態での処理が、本発明 III による方法では短時間で済むことによる。

#### 融点

また本発明 III により製造されたポリエステルブロック共重合体組成物 (R) は、従来の方法つまりは熔融混合のみにより得た組成物 (R) より、融点の低下が少ない。組成物 (R) の融点 ( $T_m(R)$ ) が、原料であるポリエステルブロック共重合体 (P) の融点 ( $T_m(P)$ ) より 10℃ 低い温度以上であることが好ましい。

$$T_m(P) - 10^\circ\text{C} \leq T_m(R)$$



さらには5℃低い温度以上であることが好ましく、3℃低い温度以上であることが最も好ましい。

従って、本発明IIIにより得られたポリエステルブロック共重合体組成物(R)は、従来の方法により得られる組成物(R)、即ち熔融混合のみにより得られる組成物(R)に比較して、耐熱性、耐加水分解性、色相、熔融粘度の増加、熔融粘度安定性のいずれかに優れる。

以下に、本発明IVを詳しく説明する。

本発明IVは、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させて得られたポリエステルブロック共重合体(P1)100重量部に対し、一官能以上のエポキシ化合物(C)を0.5重量部～5.0重量部、金属錯化剤(G)を0.01～3.0重量部配合し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物に関するものである。

初めに、本発明IVに係るポリエステルブロック共重合体(P1)の製造に使用する原料について説明する。

#### 結晶性芳香族ポリエステル(A1)

本発明IVに用いられる結晶性芳香族ポリエステル(A1)は、本発明IIIで記載したのと同じ成分のものが使用できる。

本発明IVに用いられる結晶性芳香族ポリエステル(A1)は、高重合度の、融点が160℃以上、数平均分子量5,000以上のものが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル(A1)の構成成分の内、結晶性、耐熱性あるいは原料コスト面を考慮した場合、ブチレンテレフタレート及び／又はエチレンテレフタレート単位が合計で60モル%以上含まれることが望ましい。

#### ラクトン類(B)

結晶性芳香族ポリエステル（A 1）をラクトン変性するのに使用されるラクトン類（B）としては、本発明 I で記載したものが使用できる。

次に、本発明 IV に係るポリエステルブロック共重合体（P 1）について説明する。

#### ポリエステルブロック共重合体（P 1）

本発明 IV に係るポリエステルブロック共重合体（P 1）は、上記結晶性芳香族ポリエステル（A 1）の末端基にラクトン類（B）を開環付加反応させて得られる。結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）との共重合比率（A / B）は、重量比で 97 / 3 ~ 50 / 50、特に 90 / 10 ~ 55 / 45 が好適である。ラクトン類（B）の比率が上記範囲より少なすぎるとポリエステルブロック共重合体の柔軟性が発現できず感熱体としては不適當となり、上記範囲より多すぎるとポリエステルブロック共重合体の耐熱性が低下する。

更に上記結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）とは、必要に応じて触媒を加え、加熱、混練することによって反応させることができる。

芳香族ポリエステル（A）とラクトン類（B）とを反応させる方法は、例えば、特公昭 48-4115 号公報、特公昭 52-49037 号公報、米国特許第 2623031 号、特公昭 60-4518 号公報、特公平 3-77826 号公報、特公昭 63-31491 号公報などに詳しく報告されている。

次に、ポリエステルブロック共重合体（P 1）と反応させるエポキシ化合物（C）について説明する。

#### エポキシ化合物（C）

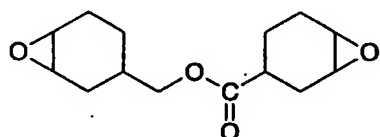
本発明に使用されるエポキシ化合物（C）とは、同一分子内に 1 個以上のエポキシ基を有するものであれば、その構造は特に制限されない。

しかしながら、配合時、あるいは本組成物の成形加工時の熱履歴を考慮すると、グリシジルエーテルタイプのエポキシ化合物よりも、脂環式エポキシあるいはグ

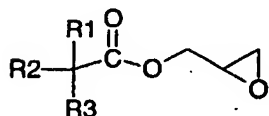
リシジルエステルタイプのエポキシ化合物が好適である。

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、一般式 (I) ~ (V) で示される化合物を例示することができるが、これらの化合物に限定されるものではない。

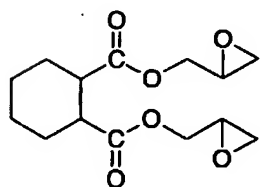
【化 1】



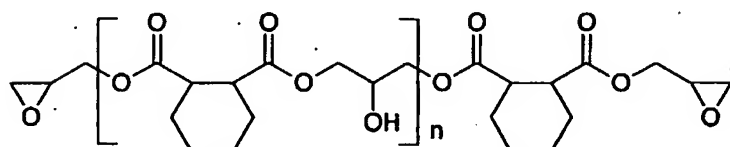
(I)



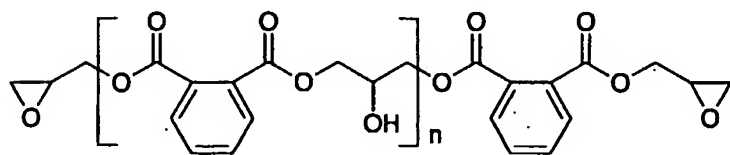
(II)



(III)



(IV)



(V)

(式中、R1、R2およびR3は、アルキル基で、少なくとも一つはメチル基であり、これらの炭素数の合計は8個である。またnは0~5である。)

上記式 (II) および (III) ~ (V) 以外のグリシジルエステルタイプとしては、フタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、メチルテトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、テレフタル酸のモノおよびジグリシジルエス

ル、トリメリット酸のモノ、ジ、及びトリグリシジルエステル、ダイマー酸モノおよびジグリシジルエステル等が挙げられる。

また、脂環式エポキシタイプとしては、上記式（I）以外に、ダイセル化学工業（株）社製のセロキサイド2081（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートと $\epsilon$ -カプロラク톤の2量体の付加物）、セロキサイド2083（同3量体の付加物）、セロキサイド2085（4量体の付加物）、エポリードGT300、エポリードGT400（何れも商品名であり、テトラヒドロ無水フタル酸にテトラヒドロベンジルアルコールをエステル化して得られる化合物もしくはこれのラクトン変性物をエポキシ化することによって得られる。）、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）アジペート等が挙げられる。

グリシジリエーテルタイプとしては、メチルグリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルモノグリシジリエーテル、エチレングリコールジグリシジリエーテル、ジエチレングリコールジグリシジリエーテル等である。

本発明では、上記のエポキシ化合物を一種又は二種以上使用することができる。

#### 金属錯化剤（G）

本発明IVにおいて、ポリエステルブロック共重合体組成物に配合される金属錯化剤（G）としては、シュウ酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドラジド誘導体、又はこれらの混合物が使用される。

金属錯化剤（G）は、該ポリエステルブロック共重合体組成物に接触している銅及び銅合金等の金属から析出する金属イオンと金属錯化合物を形成し、酸化劣化作用を防止する構造のものであれば特に制限はない。

上記シュウ酸誘導体としては、シュウ酸ビスベンジリデンヒドラジド、N，N'-ビス〔2-〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシル〕エチル〕オキサミドなどが挙げられ、サリチル酸誘導体と

しては、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、デカンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジドなどが挙げられ、ヒドラジド誘導体としては、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、イソフタル酸ビス(2-フェノキシプロピオニル)ヒドラジドなどが挙げられる。

#### ポリエステルブロック共重合体組成物(Q)

本発明IVに係るポリエステルブロック共重合体組成物(Q)では、エポキシ化合物(C)の配合量は、該ポリエステルブロック共重合体(P1)100重量部に対して0.5~5.0重量部であり、好ましくは1.0~4.0重量部である。

配合量が0.5重量部より少ないと、得られた組成物(Q)の一般的な耐熱性や耐水性の効果が小さくなるばかりか、PVCと接触している組成物(Q)がPVCから脱離した塩酸により、耐熱老化性が著しく低下する。また、配合量が5.0重量部を越えると、未反応エポキシ化合物の影響により組成物(Q)の成形加工性が悪くなったり、出来上がった成形品の表面状態が粗雑になる傾向がある。

金属錯化剤(G)の配合量は、該ポリエステルブロック共重合体(P1)100重量部に対して、0.01重量部~3.0重量部であることが必要であり、好ましくは0.1重量部~1.5重量部である。

配合量が0.01重量部未満では、金属と接触している組成物(Q)は、満足する耐熱性が得られない。また、配合量が3.0重量部を超えると、経済的でなく、金属と接触している該組成物(Q)は、配合時に分散不良を起こす可能性があり、かえって耐熱性が低下するので好ましくない。

本発明IVに係るポリエステルブロック共重合体組成物(Q)には、本発明のII Iに記載した安定剤を添加することも可能である。

これらの安定剤は、組成物(Q)の酸化防止あるいは熱安定性への効果がある

ため、通常原料として使用する結晶性芳香族ポリエステル（P 1）に添加されているのが一般的である。

更に、使用される用途に応じ、適宜、顔料や耐候安定剤等の添加剤を添加しても差し支えない。

組成物（Q）は、上記配合物を加熱、混練して得られる。上記の加熱、混練による反応は、通常、樹脂の熔融混練によって行われるが、この際、無触媒でも差支えないが、触媒を使用してもよい。

触媒としては、一般にエポキシ化合物の反応に使用されるものはすべて使用することができ、例えば、アミン類、リン化合物、炭素原子数10以上のモノカルボン酸又はジカルボン酸の元素周期律表のⅠa又はⅡa族金属塩類等の化合物が、単独で、もしくは2種類以上併用して使用することができる。

また、加熱、混練温度は、該ポリエステルブロック共重合体の結晶融点よりも5℃高い温度から280℃までが望ましい。

混練時間は30秒～60分程度であり、混練方式や温度により適宜選択される。

本発明Ⅳにおいて配合される金属錯化剤（G）あるいは上述の安定剤、添加剤の混合は、エポキシ化合物（C）の混合と同時に進めてもよいし、別々に進めてもよい。

本発明Ⅳにおいて該組成物（Q）に接触する金属は、析出する金属イオンが、シュウ酸誘導体、サリチル酸誘導体、あるいはヒドラジド誘導体等の金属錯化剤（G）と金属錯化合物を形成し、酸化劣化作用を防止する構造のものであれば特に制限はなく、例えば、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉛、またはこれらを主体とした合金が挙げられるが、特に銅及び銅合金の場合に効果が顕著である。

本発明IVのポリエステルブロック共重合体組成物(Q)は、金属およびPVCとの接触下において優れた耐熱性を有する。従って電気毛布や電気カーペットのヒーター線中の、銅あるいは銅合金からなるショート線あるいは発熱線と保護被覆層のPVCに対して直接接触する層状の感熱体として好適である。

以下に、本発明Vを詳しく説明する。

本発明Vのポリエステルブロック共重合体組成物(Q)は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)、及び/又は、それらのエステル形成性基(iii)の一種以上を合計3個以上有する多官能化合物(D)を結晶性芳香族ポリエステル(A1)100モル%に対して0.1~100モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P3)100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)を0.5~5.0重量部(但し、2官能以上のエポキシ化合物は少なくとも0.2重量部含む)、及びカルボジイミド化合物(E)を0~2.0重量部添加し、加熱、混練してなる。

初めに、本発明Vに係るポリエステルブロック共重合体(P3)の製造に使用する原料について説明する。

#### 結晶性芳香族ポリエステル(A1)

本発明に用いられる結晶性芳香族ポリエステル(A1)は、本発明IVにおける結晶性芳香族ポリエステル(A1)と同じものが使用できる。

結晶性芳香族ポリエステル(A1)の構成成分の内、結晶性、耐熱性あるいは原料コスト面を考慮した場合、ブチレンテレフタレート及び/又はエチレンテレフタレート単位が合計で50重量%以上含まれることが望ましい。

#### ラクトン類(B)

結晶性芳香族ポリエステル(A1)をラクトン変性するのに使用されるラクト

ン類 (B) としては、本発明IVにおけるラクトン類と同じものが使用できる。

結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) との共重合割合は、重量比 (A/B) で 97/3 ~ 50/50、更には 90/10 ~ 55/45 が好適である。更に上記結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) とは、必要に応じて触媒を加え、加熱混合することによって反応させることができる。

#### 多官能化合物 (D)

本発明Vに使用される多官能化合物 (D) とは、カルボキシル基 (i)、ヒドロキシル基 (ii)、及び/又は、それらのエステル形成性基 (iii) の一種または二種以上を分子中に合計 3 個以上有する脂肪族及び/又は芳香族化合物であれば特に制限されない。上記において、エステル形成性基 (iii) とはカルボキシル基 (i) のエステル化合物、酸塩化物、酸無水物、及びヒドロキシル基 (ii) のエステル化合物のように、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) 及び/又はラクトン類 (B) とエステル交換反応、縮合反応、付加反応などにより反応できるカルボキシル基、ヒドロキシル基の誘導体のことである。

多官能化合物 (D) の好ましい例としては、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン (以下TMPと略す。)、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；トリメシン酸、トリメリット酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等の芳香族ポリアルコール；4-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸、2, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；これらのエステル形成性誘導体などから誘導される構造単位を有する化合物を挙げることができる。



次に、本発明Vに係るポリエステルブロック共重合体（P3）について説明する。

#### ポリエステルブロック共重合体（P3）

本発明Vに係るポリエステルブロック共重合体（P3）は、前記結晶性芳香族ポリエステル（A1）、多官能化合物（D）及びラクトン類（B）を反応させて得られる。

上記結晶性芳香族ポリエステル（A1）とラクトン類（B）との比率（A/B）は、重量比で97/3～50/50、特に90/10～55/45が好適である。

ラクトン類（B）の比率が上記範囲より少なすぎるとポリエステルブロック共重合体組成物Qの柔軟性が発現できず、上記範囲より多すぎるとの耐熱性が低下する。

多官能化合物（D）は、結晶性芳香族ポリエステル（A1）100モル%に対して0.1～100モル%、好ましくは2～20モル%の範囲で添加する。

多官能化合物の添加量が0.1モル%よりも少ないと熔融粘度の伸長速度依存性が不十分で、ブロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、100モル%よりも多くなるとエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体（P3）が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られない。

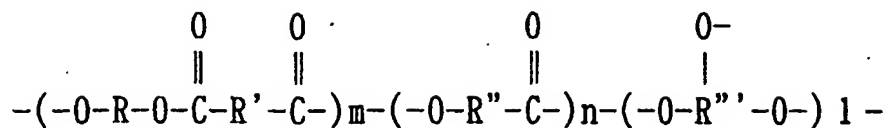
反応温度は、180～270℃、好ましくは230～250℃である。

反応圧力は、特に制限はなく、常圧で行うことができる。

反応時間は、0.5～180分、好ましくは5～60分である。

原料の装入順序及び反応の順序は、特に制限はない。

上記反応で得られるポリエステルブロック共重合体（P3）の構造は、一例としては次の構造のものが挙げられる。



上記構造式において、Rはジオール成分、R'はジカルボン酸成分、R''はラクトン成分、R'''は多官能化合物成分を示す。mは芳香族ポリエステル構造単位数であり50～95、nはラクトンの構造単位数であり5～50、lは多官能化合物の構造単位数であり、lは平均で0.001～1であるが、個々の化合物でみるともっと大きな幅を持つ。

本発明に係るポリエステルブロック共重合体(P3)は、数平均分子量30,000～100,000、融点160～250℃、MI0.1～20g/10min(230℃, 2.16kgf)である。

次に、ポリエステルブロック共重合体(P3)と反応させるエポキシ化合物(C)について説明する。

#### エポキシ化合物(C)

本発明Vに使用されるエポキシ化合物(C)は、本発明IVにおけるエポキシ化合物(C)が使用できる。

本発明Vに係るポリエステルブロック共重合体組成物(Q)では、エポキシ化合物(C)の配合量は、ポリエステルブロック共重合体(P3)100重量部に対して0.5～5.0重量部、好ましくは1.0～4.0重量部である。配合量が0.5重量部より少ないと、該ポリエステルブロック共重合体の一般的な耐熱性や耐水性への効果が小さくなり、耐熱老化性が著しく低下する。配合量が5.0重量部を超えると未反応エポキシ化合物の影響により成形加工性が悪くなったり、出来上がった成形品の表面状態が粗雑になる傾向がある。

同様の理由から、2官能以上のエポキシ化合物はポリエステルブロック共重合

体（P 3） 1 0 0 重量部に対して少なくとも0. 2 重量部配合しなければならない。

#### カルボジイミド化合物（E）

本発明Vにおいて、ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）には、必要に応じてカルボジイミド化合物（E）を配合することができる。

カルボジイミド化合物としては、例えば住友バイエルウレタン株式会社製のSt abaxol 1（2， 6－ジイソプロピルフェニルジイソシアネート二量化物）等が挙げられる。

カルボジイミド化合物の配合量は好ましくはポリエステルブロック共重合体（P 3） 1 0 0 重量部に対して0～2. 0 重量部、更に好ましくは0. 2～1. 0 重量部の範囲である。配合しないとエポキシ化合物の反応時間中に多少の熔融粘度低下が認められる場合もあり、TMP量との兼ね合いから熔融粘度の伸長速度依存性が不十分となり、ブロー成形性に適さないポリエステルブロック共重合体組成物となることがある。一方、2. 0 重量部以上配合した場合、着色が著しいばかりかポリエステルブロック共重合体の結晶性が低下し、耐熱性が低下してしまう。

#### ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）

本発明Vのポリエステルブロック共重合体組成物（Q）は、ポリエステルブロック共重合体（P 3）とエポキシ化合物（C）及び必要に応じて加えられるカルボジイミド化合物（E）の配合物を加熱、混練して得られる。

上記の加熱、混練による反応は、通常、樹脂の熔融混練によって行われるが、この際、無触媒でも差支えないが、触媒を使用してもよい。

エポキシ化合物の反応に使用する触媒としては、本発明IVにおける触媒と同じものが使用できる。

また、熔融混練温度は、該ポリエステルブロック共重合体（P 3）の結晶融点よりも5℃高い温度から280℃までが望ましい。混練時間は30秒～60分程度であり、混合方式や温度により適宜選択される。

必要に応じて加えられるカルボジイミド化合物（E）の反応に使用する触媒としては、一般に使用されるものはすべて使用することができ、触媒は必要に応じて使用される。

本発明Vに係るポリエステルブロック共重合体組成物（Q）には、本発明のII Iにおける安定剤を添加することも可能である。

これらの安定剤は、組成物（Q）の酸化防止あるいは熱安定性への効果があるため、通常原料として使用する結晶性芳香族ポリエステル樹脂（P 3）に添加されているのが一般的である。

更に、使用される用途に応じ、適宜、顔料や耐候安定剤等の添加剤を添加しても差し支えない。

なお、本発明において配合される上述の安定剤、添加剤の混合は、上記エポキシ化合物（C）やカルボジイミド化合物（E）の混合と同時に進めてもよいし、別々に進めてもよい。

加熱、混練して得られた本発明Vのポリエステルブロック共重合体組成物（Q）は、数平均分子量が50,000～250,000、融点が160～250℃、MIが0.1～20g/10min.で、歪み硬化性が0.1以上である。

ここに歪み硬化性は、伸張粘度測定により得た値を $\eta_E$ 、このときの歪みを $\epsilon$ 、また剪断粘度測定により得た値を $\eta^*$ としたとき $\epsilon$ と $\ln(\eta_E/3\eta^*)$ をプロットして得られる直線の傾きを示す。

なお、得られる組成物中には混練時に増粘しない程度の未反応のエポキシ化合物が残留していても構わない。同様に、必要に応じて加えられるカルボジイミド化合物（E）の未反応物はガスクロマトグラフィーで検出できる程度に残留して

いても構わない。

以下に、本発明VIを詳しく説明する。

本発明VIのポリエステルブロック共重合体組成物は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシ基(i)、ヒドロキシ基(ii)、及び／又は、それらのエステル形成性基(iii)の1種以上を合計3個以上有する多官能化合物(D)を結晶性芳香族ポリエステル(A1)100モル%に対して0.1～200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P3)100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)を0.1～5.0重量部、及びカルボジイミド化合物(E)を0～2.0重量部添加し、加熱、混練してなる。

初めに、本発明VIに係るポリエステルブロック共重合体(P3)の製造に使用する原料について説明する。

#### 結晶性芳香族ポリエステル(A1)

本発明VIに用いられる結晶性芳香族ポリエステル(A1)は、本発明IVにおける結晶性芳香族ポリエステル(A1)と同じ構造のものが使用できるが、高重合度を形成した場合の融点が160℃以上のポリエステルであることが好ましい。また、成形用材料としては、数平均分子量5,000以上のものが好ましい。

以上の例示した結晶性芳香族ポリエステル(A1)の構成成分の内、結晶性、耐熱性あるいは原料コスト面を考慮した場合、ブチレンテレフタレート及び／又はエチレンテレフタレート単位を60重量%以上含むものが好ましく用いられる。

#### ラクトン類(B)

結晶性芳香族ポリエステル(A1)をラクトン変性するのに使用されるラクトン類(B)としては、本発明IVにおけるラクトン類と同じものが使用できる。

上記結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)との共重合割合は、

本発明Vにおける共重合割合と同じである。

#### 多官能化合物 (D)

本発明VIに使用される多官能化合物 (D) は、本発明Vにおける多官能化合物 (D) と同じものが使用できる。

多官能化合物 (D) の添加量は、結晶性芳香族ポリエステル (A1) 100モル%に対して0.1~200モル%、好ましくは0.1~150モル%である。

多官能化合物 (D) の少なくとも1種がカルボキシル基 (i) またはそのエステル形成性基を有する場合、結晶性芳香族ポリエステル (A1) 100モル%に対して、好ましくは0.1~200モル%、更に好ましくは50~150モル%の範囲で添加する。この場合、多官能化合物 (D) の添加量が0.1モル%未満であると歪み硬化性が不十分で、ブロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、200モル%を越える程度ではエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られないことがある。

また、カルボキシル基 (i) またはそのエステル形成性基を有しない多官能化合物 (D) の場合、結晶性芳香族ポリエステル (A1) 100モル%に対して好ましくは0.1~150モル%、更に好ましくは50~120モル%の範囲で該多官能化合物 (D) を添加する。この場合、多官能化合物 (D) は、添加量が0.1モル%未満であると歪み硬化性が不十分で、ブロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、150モル%よりも多くなるとエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られないことがある。ここで、歪み硬化性とは、伸ばす速度を増すと熔融粘度が増す性質を云う。従って、歪み硬化性が大きいとブロー成形時に伸ばされたところは熔融粘度が大きくなるので伸びすぎず、伸びていないところは熔融粘度が低いので伸ばされる結果、均一な厚みを得られる。逆に、

歪み硬化性が不十分であると、ブロー成形において前記の効果が発現せず、均一な厚みの成形物を得難くなる傾向である。

次に、本発明VIに係るポリエステルブロック共重合体（P 3）について説明する。

#### ポリエステルブロック共重合体（P 3）

本発明VIに係るポリエステルブロック共重合体（P 3）は、前記結晶性芳香族ポリエステル（A 1）、多官能化合物（D）及びラクトン類（B）を反応させて得られる。

結晶性芳香族ポリエステル（A 1）とラクトン類（B）との比率や反応条件は、本発明のVの場合と同じである。

次に、ポリエステルブロック共重合体（P 3）と反応させるエポキシ化合物（C）について説明する。

#### エポキシ化合物（C）

本発明Vに使用されるエポキシ化合物（C）は、本発明IVにおけるエポキシ化合物（C）が使用できる。

本発明VIに係るポリエステルブロック共重合体組成物（Q）では、エポキシ化合物（C）の配合量は、ポリエステルブロック共重合体（P 3）100重量部に対して0.1～5.0重量部、好ましくは0.25～3.0重量部である。配合量が0.1重量部未満では、該ポリエステルブロック共重合体の一般的な耐熱性や耐水性への効果が小さくなり耐熱老化性が著しく低下する。添加量が5.0重量部を越えると未反応エポキシ化合物の影響により成形加工性が悪くなったり、成形品の表面状態が粗雑になる傾向がある。

#### カルボジイミド化合物（E）

本発明VIにおいて、ポリエステルブロック共重合体組成物には、必要に応じて本発明Vにおけるカルボジイミド化合物(E)と同じものを、同じ重量比で配合することができる。

#### ポリエステルブロック共重合体組成物(Q)

本発明VIのポリエステルブロック共重合体組成物(Q)は、ポリエステルブロック共重合体(P3)とエポキシ化合物(C)及び必要に応じて加えられるカルボジイミド化合物(E)の配合物を加熱、混練して得られる。

上記の加熱、混練による反応は、通常熔融混合によって行われるが、この際、無触媒でも差支えないが、触媒を使用してもよい。

エポキシ化合物の反応に使用する触媒としては、本発明IVにおける触媒と同じものが使用できる。

本発明VIで得られる組成物(Q)には、本発明のIIIにおける安定剤を添加することも可能である。

更に、使用される用途に応じ、適宜、顔料や耐候安定剤等の添加剤を添加しても差し支えない。

上述の安定剤、添加剤の混合は、上記エポキシ化合物(C)あるいはカルボジイミド化合物(E)の混合と同時に進めてもよいし、別々に行ってもよい。

本発明VIのポリエステルブロック共重合体組成物(Q)は、数平均分子量が40,000~110,000、融点が180~230℃、MIが0.1~10g/10min.で、大きな歪み硬化性を有する。

その結果、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与える他、成形時のバリ発生が極めて少ない特徴を有している。しかも、該組成物を用いて得られる成形品は、ポリエステルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性においても非常に優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合で



も熱劣化を起こすことがなく、非常に優れた物理的特性の成形体を与える。

以下に、本発明VIIを詳しく説明する。

本発明VIIのポリエステルブロック共重合体組成物(R)は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシ基(i)、ヒドロキシ基(ii)および／またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する多官能化合物(D)の少なくとも一種を、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1~200モル%添加し、得られたポリエステルブロック共重合体(P)100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1~5.0重量部の範囲で配合し、熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を固相状態で加熱してなる。

本発明に係るポリエステルブロック共重合体(P)は、結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)の反応により得られる。

結晶性芳香族ポリエステル(A1)

本発明に用いられる結晶性芳香族ポリエステル(A1)は、主としてエステル結合をもつポリマーであって、分子末端の少なくとも一部に水酸基を有するものであり、本発明VIと同じものが使用される。

ラクトン類(B)

本発明VIIに使用されるラクトン類(B)としては、本発明VIと同じである。

上記結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)との共重合割合は、重量比で97/3~50/50、更には90/10~55/45が好適である。更に上記結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)とは、必要に応じて触媒を加え、加熱混合することによって反応させることができる。ラクトン類(B)の比率が上記範囲より少なすぎるとポリエステルブロック共重合体(P)

の柔軟性が発現できず、上記範囲より多すぎるとポリエステルブロック共重合体（P）や得られたポリエステルブロック共重合体組成物（R）の耐熱性が低下する。

#### 多官能化合物（D）

本発明に使用される多官能化合物（D）は、本発明VIと同じである。

多官能化合物（D）の添加量は、結晶性芳香族ポリエステル（A）100モル%に対して0.1～200モル%、好ましくは0.1～150モル%である。

多官能化合物（D）がカルボキシル基またはそのエステル形成基を有しない場合、添加量は、結晶性芳香族ポリエステル（A1）100モル%に対して好ましくは0.1～150モル%、更に好ましくは50～120モル%の範囲で添加する。多官能化合物の添加量が0.1モル%よりも少ないと歪み硬化性が不十分で、ブロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、150モル%よりも多くなるとエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られない。

また、多官能化合物（D）が少なくとも1つのカルボン酸基またはそのエステル形成基を有する場合、結晶性芳香族ポリエステル（A1）100モル%に対して好ましくは0.1～200モル%、更に好ましくは50～150モル%の範囲で添加する。多官能化合物の添加量が0.1モル%よりも少ないと歪み硬化性が不十分で、ブロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、200モル%よりも多くなるとエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られない。

次に、本発明に係るポリエステルブロック共重合体（P）について説明する。

#### ポリエステルブロック共重合体（P）

本発明に係るポリエステルブロック共重合体（P）は、上記末端水酸基を有す

る結晶性芳香族ポリエステル（A1）、多官能化合物（D）及びラクトン類（B）を反応させて得られる。

反応温度は、180～270℃、好ましくは230～250℃である。

反応圧力は、特に制限はなく、常圧で行うことができる。

反応時間は、0.5～600分、好ましくは5～120分である。

原料の装入順序及び反応の順序は、特に制限はない。

本発明に係るポリエステルブロック共重合体（P）は、数平均分子量20,000～100,000、融点160～250℃、MFR0.1～50g/10min（230℃, 2.16kgf）である。

ポリエステルブロック共重合体（P）と反応させるエポキシ化合物（C）は、本発明VIに使用されるものと同じである。

これらのエポキシ化合物（C）の配合量は、該ポリエステルブロック共重合体（P）100重量部に対して0.1～5.0重量部、好ましくは0.25～3.0重量部である。配合量が0.1重量部より少ないと、得られたポリエステルブロック共重合体組成物（R）の一般的な耐熱性や耐水性への効果が小さくなり耐熱老化性が著しく低下する。配合量が5.0重量部を超えると未反応エポキシ化合物の影響により成形加工性が悪くなったり、成形品の表面状態が粗雑になる傾向がある。

ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）

ポリエステルブロック共重合体組成物（Q）は、ポリエステルブロック共重合体（P）とエポキシ化合物（C）の混合物を加熱、混練して得られる。

エポキシ化合物（C）と該ポリエステルブロック共重合体（P）との混合は、通常熔融混合によって行われるが、それらの混合方法には一切制限がなく、均一に混合できる方法であればどのような方法を採用してもかまわない。

エポキシ化合物の溶融混合温度は、ポリエステルブロック共重合体の軟化温度よりも3℃程度高い温度から60℃高い温度までの温度範囲で行うことが好ましく、さらに5℃程度高い温度から40℃程度高い温度範囲で行うことがより好ましい。混合温度が高い場合には熱による分解反応が促進され、これにより耐熱性、耐加水分解性および色相が悪化する。混合温度が低い場合には、エポキシ化合物の分散状態が悪くなる。溶融混合時間は10秒～10分程度であり、好適には30秒～5分で設定される。従来の方法、即ち溶融混合のみによる方法に比べて、より低温での処理が可能であり、揮発成分を低減することができるため、作業環境を改善することが可能である。

#### ポリエステルブロック共重合体組成物 (R)

ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) を得るために、上記で得られたポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を、固相状態で加熱処理する条件は、次のようである。

固相状態で加熱する条件は、不活性ガス雰囲気下にて、加熱温度 ( $T_a$ ) がポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ120℃より高い温度である。

$$T_g < T_a < T_m(R)、及び$$

$$120^\circ\text{C} < T_a$$

エポキシ化合物 (C) が、少なくとも一種の2官能エポキシ化合物を含む場合には、固相状態で加熱する温度 ( $T_a$ ) が、ポリマーの固相における融点より100乃至5℃低く且つ150℃より高い温度で加熱する。

$$T_m(R) - 100^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_m(R) - 5^\circ\text{C}、及び$$

$$150^\circ\text{C} \leq T_a$$

固相状態での加熱は、下記のように二段で行うこともできる。

(1) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ150℃より低い温度であり、且つ $T_a$ よりも低い温

度 ( $T_b$ ) にて予備加熱した後、

(2) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ  $120^{\circ}\text{C}$  より高い温度 ( $T_a$ ) にて加熱する。

予備加熱温度  $T_b$

$$T_g < T_b < T_m(R),$$

$$T_b < 150^{\circ}\text{C}, \text{ 及び}$$

$$T_b \leq T_a$$

加熱温度  $T_a$

$$T_g < T_a < T_m(R), \text{ 及び}$$

$$120^{\circ}\text{C} < T_a$$

この際、無触媒でも差支えないが、触媒を使用してもよい。触媒としては、一般にエポキシ化合物の反応に使用されるものはすべて使用することができ、アミン類、リン化合物、炭素原子数 10 以上のモノカルボン酸又はジカルボン酸の元素周期律表の Ia 又は IIa 族金属塩類等の化合物が単独で、もしくは 2 種類以上併用して使用することができる。このような触媒は、エポキシ化合物と同時に添加してもよいし、エポキシ化合物をあらかじめ熔融状態でポリエステルブロック共重合体に分散させた後添加しても、逆にあらかじめ触媒を分散させてもよい。

本発明のポリエステルブロック共重合体組成物 (R) は、酸価が  $0.5 \text{ mgKOH/g}$  以下であり、融点  $T_m(R)$  が、エポキシ化合物添加前のポリエステルブロック共重合体 (P) の融点  $T_m(P)$  よりも  $5^{\circ}\text{C}$  低い温度以上である。

$$T_m(R) \geq T_m(P) - 5^{\circ}\text{C}$$

ポリエステルブロック共重合体組成物は、MI 値試験温度が該組成物の融点より  $5^{\circ}\text{C}$  以上高い温度であり、JIS K7210 の表 1 に記載されている試験温度の内、最も低い温度であり、且つ、試験荷重が MI 値の範囲が  $1 \sim 30 \text{ g/1}$

0分になるように選ばれた試験条件で測定したMI値(MI-A)と、該MI-A値測定と同一試験温度で、該MI-A値測定開始時よりも更に10分間加熱後の(MI-A)測定時と同一試験温度、及び試験荷重によるMI値(MI-B)から求められる熔融粘度安定性 $\{ (MI-B) / (MI-A) \}$ が0.5~2.0である。

ポリエステルブロック共重合体組成物(R)は、数平均分子量が40,000~200,000、融点が150~280℃、MIが0.01~5、歪み硬化性が0.1~2.4である。ここに歪み硬化性は、伸張粘度測定により得た値を $\eta_E$ 、このときの歪みを $\epsilon$ 、また剪断粘度測定により得た値を $\eta^*$ としたとき $\epsilon$ と $\ln(\eta_E / 3\eta^*)$ をプロットして得られる直線の傾きを示す。

上記ポリエステルブロック共重合体組成物(R)には、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系あるいは有機複合亜リン酸塩、カルボジイミド化合物などの安定剤を添加することも可能である。これらの安定剤はポリエステルブロック共重合体組成物の酸化防止あるいは熱安定性への効果があるため、通常ポリエステル系の樹脂に添加されているのが一般的である。更に、使用される用途に応じ、適宜、顔料や耐候安定剤等の添加剤を添加しても差し支えない。

本発明において配合される上記安定剤、添加剤の混合は、前記エポキシ化合物の混合と同時に進めてもよいし、別々に行ってもよい。

本発明で得られるポリエステルブロック共重合体組成物(R)は、歪み硬化性が大きく、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与える他、熔融粘度の熱履歴による変化率が小さく、樹脂の再利用が可能である。更に、固相状態での加熱でエポキシ化合物(C)との反応を行うという特徴から、熔融状態で反応を進めた場合よりも色相が改善される他、熔融粘度の大きいものが得られ、大型成形物をブロー成形で得ることも可能である。また、成形時のバリ発生が極めて少ない

といった特徴も備えている。しかも、該組成物(R)を用いて得られる成形品は、ポリエステルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性においても非常に優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合でも熱劣化を起こすことがなく、非常に優れた物理的特性の成形体を与える。

### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

以下において、酸価、未反応ラクトン量、樹脂中のポリカプロラクトン含有量、MI値、熔融粘度安定性、引張強伸度、熱的特性(融点、熔融ピーク温度、熔融開始温度)、色相、耐加水分解性、耐熱安定性は以下の要領に従って測定した。

未反応ラクトン量:

島津製GC-14Aを用い、カラムとして内径3.2mm、長さ2.1mのガラス製カラムを使用し、PEG20M(固定層液体)10%/ユニポートHPS(担体)を充填したものを使用した。サンプル1gと内部標準物質としてジフェニルエーテルを0.05gを正確に量り取り、HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)に溶解させた。180℃の一定温度にて、窒素をキャリアーとして測定し、得られた結果は内部標準法により計算し、未反応ラクトン量(重量%)を求めた。

ポリエステルブロック共重合体(P1)中のポリカプロラクトン含有量:

ポリエステルブロック共重合体(P1)から残存未反応ラクトンを減圧下に除去した後、得られたポリマーを少量のテトラメチルシランを含有させたHFIP/CDC1<sub>3</sub>(重クロロホルム)=9/1の溶媒に溶解し、プロトンNMRによりポリブチレンテレフタレートとポリカプロラクトンの成分比率を求めた。

ポリエステルブロック共重合体(P1)中のポリカプロラクトン含有量は、本発明Iでは、何れの樹脂も59.9/40.1~60.3/39.7の範囲内にあることが確認された。

## MI 値：

J I S K 7 2 1 0 に従い、試料加熱温度 2 3 0 ℃、荷重 2 . 1 6 0 k g f で測定した。

上記値は、下記の M I ( T , P , t ) における T : 2 3 0 ℃、P : 2 . 1 6 0 k g f の値としても使用される。

## 溶融粘度安定性：

溶融粘度安定性は、 $M I ( T , P , t + 10 ) / ( M I ( T , P , t )$  で表される。上式で、メルトインデックス ( M I ( T , P , t ) ) 値は、J I S K 7 2 1 0 に記載された加熱温度 ( T ) 、荷重 ( P ) 、加熱時間 ( t ) における値であり、T は該組成物 ( R ) の融点より 5 ℃ 以上高い温度であって、J I S K 7 2 1 0 の表 1 に記載されている試験温度の内、最も低い温度であり、P は M I 値が 1 ~ 3 0 g / 1 0 m i n . の範囲になるように選ばれた値である。M I ( T , P , t + 10 ) は上記 T , P の条件で加熱時間を t + 10 分にした場合の値である。

以下の実施例では、具体的には T は 2 3 0 ℃、P は 2 . 1 6 k g f 、t は J I S に規定の時間である。

## 引張強伸度：

ヒートプレスにてチップを 2 mm 厚の平版に成形し、ダンベル 3 号形試験片を打ち抜き、毎分 2 0 0 mm の速さで伸長し、破断したときの荷重 ( k g f ) を初期断面積 ( c m <sup>2</sup> ) で除した値を強度 ( k g f / c m <sup>2</sup> ) とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度 ( % ) とする。

## 融点：

示差走査熱量測定装置 ( D S C ) により、J I S K 7 1 2 1 に従って、融解ピーク温度を融点とする。

## 色相：

日本電色工業製色差計 Σ - 9 0 を用い、イエローインデックス ( Y I ) 値を求めた。

## 酸価：



試料を100℃、20時間減圧乾燥後、1.0g秤量し、ベンジルアルコール50gに160℃にて加熱溶解する。水冷後、クロロホルム50gを加え混合、フェノールフタレインを指示薬とし、1/10規定KOHエタノール溶液で滴定を行った。溶解時間を10～30分とする適当な3点を取り、この3点の値を外挿して0分の時の値を求め、さらに別途測定したベンジルアルコール、クロロホルム混合液の酸価を差し引いた値を、試料の酸価 (mg KOH/g) とした。

耐加水分解性：

ヒートプレスにてチップを2mm厚の平版に成形したものを、95℃熱水中に7日間浸漬し加水分解処理したものからダンベル3号形試験片を打ち抜き、毎分200mmの速さで伸長し、破断したときの荷重 (kg) を初期断面積 (cm<sup>2</sup>) で除した値を強度 (kg/cm<sup>2</sup>) とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度 (%) とする。破断したときの伸度を加水分解処理しない場合の伸度を100%として表現した。

耐熱安定性：

ヒートプレスにてチップを2mm厚の平版に成形したものを、160℃に調整したギヤオープン中に14日間静置し加熱処理したものからダンベル3号形試験片を打ち抜き、毎分200mmの速さで伸長し、破断したときの荷重 (kg f) を初期断面積 (cm<sup>2</sup>) で除した値を強度 (kg f/cm<sup>2</sup>) とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度 (%) とする。破断したときの伸度を加熱処理しない場合の伸度を100%として表現した。

歪み硬化性：

230℃における歪み速度一定とした伸長粘度測定により得た値を $\eta_E$ 、このときの歪みを $\epsilon$ 、また、剪断粘度測定により得た $\eta^*$ としたとき $\epsilon$ と $\ln(\eta_E/3\eta^*)$ をプロットして得られる直線の傾きにより示される。この傾きが1.0以上の場合を歪み硬化性有り (◎)、傾きが1.0未満の場合を微かに有り (○)、傾きが0の場合を無し (×) とした。なお、本発明VIIでは数値で示した。

ドローダウン性：

東洋精機製キャピログラフを用い、直径3mm、長さ10mmのキャピラリーを取付け、240℃、押出速度20mm/minで樹脂を押出し、ストランドが300mm伸びる時間が60mm伸びる時間の何倍であったかを計算した。ブロー成形にはこの値が3以上であることが好ましい。

仕込みモル比（A：D）：

多官能化合物（D）の添加比率モル％は、初めにポリエステル（A）の数平均分子量を、GPC測定により、標準ポリメタクリル酸メチル（PMMA）から換算して求め、それに基づいて（A）の配合モル数を定め、（A）の配合モル数を100モル％として、多官能化合物（D）の添加比率モル％を目的に応じて0.01～5.0モル％の範囲で定める。

GPCは、カラムに昭和電気株式会社製Shodex GPC HFIP-800P、HFIP-805P、HFIP-804P、HFIP-803Pを用い、検出器は島津製作所製RID-6Aにておこなった。溶離液はヘキサフルオロイソプロパノールを使用し、カラム温度50℃、流速1.0ml/minにて測定をおこなった。

#### 原料

結晶性芳香族ポリエステル：

結晶性芳香族ポリエステルとして、分子末端に水酸基を有する下記ポリブチレンフタレート（PBT）を使用した。

本発明Iで使用したPBT（A1）は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1，4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：39，000である。

本発明IIで使用したPBT（A1）は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1，4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：35，000である。

本発明IIIで使用したPBT(A<sub>1</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：31,000である。

本発明IVで使用したPBT(A<sub>1</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約205℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：35,000である。

同じくPBT(A<sub>2</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約185℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：35,000である。

本発明Vで使用したPBT(A<sub>1</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、分子末端に水酸基を有し、数平均分子量：39,000である。但し、比較例V-1で使用したPBT(A<sub>1</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：35,000である。

本発明VI及びVIIで使用したPBT(A<sub>1</sub>)は、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる融点約230℃の市販のポリブチレンフタレートであり、数平均分子量：39,000である。

配合物の略号：

フェニルグリシジルエーテル(GPE)

カージュラーE-10(グリシジルタイプモノエポキシ化合物)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル (BFDGE)

シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル (CHDDG)

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (ダイセル化学工業 (株) 社製のセロキサイド2021P)

トリフェニルフォスフィン (TPP)

テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)プロピオネート]メタン (商品名: イルガノックス1010)

ポリエステルブロック共重合体合成用反応器:

ポリエステルブロック共重合体を合成するための反応器としては、攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備したものを使用した。

混練用押出機:

32mmφ2軸押出機 (単に押出機と略す。)を使用した。

調製試験片:

ポリエステルブロック共重合体組成物は、プレス成形により1mmシートを作成し、これを打ち抜き加工してJIS K7113の2号に示される厚さ1mmの引張試験片を作成した。

この試験片を140℃の温度に設定したオーブン中に放置し、経時的にサンプリングしたものを25℃、50RH%の空調室に24時間放置後、調製試験片とした。

以下本発明Iに関する実施例を説明する。

(実施例I-1~I-3)

十分に乾燥させたポリブチレンテレフタレートチップ60kgを140℃に加熱し、200℃に加熱したε-カプロラクトン42.6、41.2、40.8kgを回分式槽型反応容器にとり、窒素ガス雰囲気下230℃で攪拌しながら反応を行い、平均未反応ラクトン濃度がそれぞれ2.53、1.19、0.79重量

%になる見込みの時点で樹脂をペレット状に取り出し、未反応ラクトン量、酸価を測定した。得られた樹脂はさらにペレット状態において減圧下、120℃において未反応ラクトン類を除去し、融点及びM I 値を測定した。結果を表I-1にまとめた。

(比較例I-1)

用いるε-カプロラク톤を40.4kgとし、平均未反応ラクトン濃度が0.40重量%となるように樹脂を取り出した以外は、実施例I-1と同様に処理し、分析した。結果を表I-1にまとめた。

(実施例I-4～I-6)

2軸押出機上部にホッパー及びスクリー式フィーダーを取付け、これに実施例I-1と同様の十分に乾燥したポリブチレンテレフタレートを充填し、窒素雰囲気下に保った。2軸押出機の途中に、ε-カプロラク톤を注入する装置を取付け、別途ε-カプロラク톤を充填し、窒素雰囲気下に保ったタンクよりポンプを介して接続した。押出機から吐出される混合液の温度が230℃になるように装置の運転条件を調整した。2軸押出機より連続的に吐出される樹脂は、ニーディングディスクから構成される2軸の連続式ニーダー(栗本鐵工所製KRC)に連続的に供給し、やはり樹脂温が230℃になるように装置の運転条件を調整した。

ポリブチレンテレフタレート樹脂とε-カプロラク톤の仕込み重量比率をポリブチレンテレフタレート60に対して42.6、41.2、40.8になるように固定し、吐出される樹脂中の未反応ラクトン平均濃度がそれぞれ2.53、1.19、0.79重量%になる見込みの時点で樹脂をペレット状に取り出し、未反応ラクトン量、酸価を測定した。得られた樹脂は更にペレット状態において減圧下、120℃において未反応ラクトン類を除去し、融点及びM I 値を測定した。結果を表I-2にまとめた。

## (比較例I-2)

ポリブチレンテレフタレート樹脂と $\epsilon$ -カプロラク톤の仕込み重量比率をポリブチレンテレフタレート60に対して40.4になるように固定し、吐出される樹脂中の平均未反応ラクトン濃度が0.40重量%になるようにした以外は、実施例I-4と同様に処理し、分析した。結果を表I-2にまとめた。

## (実施例I-7～I-9、比較例I-3)

2軸押出機及び連続式ニーダーそれぞれの吐出樹脂温度を236℃とした以外は実施例I-4～I-6及び比較例I-2と同様に処理し、分析した。結果を表I-3にまとめる。

表I-1

		実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	比較例 I-1
反応時間	min	54	77	94	132
未反応ラクトン濃度	重量%	2.61	1.22	0.80	0.45
酸価	mgKOH/g	1.80	1.80	2.05	2.45
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	204.4	203.7	202.3	198.3
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	189.0	187.9	185.8	180.7
MI値	g/10min	2.5	2.8	3.2	4.5

表I-2

		実施例 I-4	実施例 I-5	実施例 I-6	比較例 I-2
反応時間	min	49	67	81	112
未反応ラクトン濃度	重量%	2.60	1.21	0.81	0.43
酸価	mgKOH/g	1.75	1.75	1.85	2.25
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	207.4	206.4	205.2	203.1
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	192.0	190.5	188.8	184.7
MI値	g/10min	2.4	2.5	2.8	3.4

表I-3

		実施例 I-7	実施例 I-8	実施例 I-9	比較例 I-3
反応時間	min	4 0	5 5	6 8	9 8
未反応ラクトン濃度	重量%	2. 6 0	1. 2 1	0. 8 1	0. 4 3
酸価	mgKOH/g	1. 8 5	1. 9 0	2. 0 0	2. 5 5
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	205. 2	204. 5	203. 5	201. 7
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	190. 1	188. 9	187. 2	183. 0
M I 値	g/10min	2. 4	2. 5	3. 2	5. 4

本発明 I によれば、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類からポリエステルブロック共重合体 (P 1) を得るに際し、該得られるポリエステルブロック共重合体 (P 1) の中に、未反応ラクトン類を所定量残存させることにより、耐熱性、耐加水分解性に優れ、より高分子量のポリエステルブロック共重合体 (P 1) を得ることが分かった。

又、未反応ラクトンの量を多くすることにより、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) の反応速度の上昇効果を確認することができた。

以下本発明 II に関する実施例を説明する。

(実施例 II-1 ~ II-3)

十分に乾燥させたポリブチレンテレフタレートチップ 6 0 k g を 1 4 0 ℃ に加熱し、2 0 0 ℃ に加熱した ε-カプロラクトン 4 2. 6、4 1. 2、4 0. 8 k g を回分式槽型反応容器にとり、窒素ガス雰囲気下 2 3 0 ℃ で攪拌しながら反応を行い、平均未反応ラクトン濃度がそれぞれ 2. 5 3、1. 1 9、0. 7 9 重量%になる見込み時点で樹脂をペレット状に取り出し、未反応ラクトン量、酸価を測定した。得られたペレット状の樹脂はさらに攪拌翼を有するフラスコ中にて、0. 5 t o r r 減圧下、1 6 5 ℃ において固相反応せしめ、2 0 時間後に冷却し、

融点及びM I 値を測定した。結果を表II-1にまとめる。

(比較例II-1)

用いる $\epsilon$ -カプロラク톤を40.4kgとし、平均未反応ラクトン濃度が0.40重量%となるように樹脂をペレット状に取り出した以外は、実施例II-1と同様に処理し、分析した。結果を表II-1にまとめる。

(実施例II-4～II-6)

2軸押出し機上部にホッパー及びスクリー式フィーダーを取付け、これに実施例1と同様の十分に乾燥したポリブチレンテレフタレートを投入し、窒素雰囲気下に保った。2軸押出し機の途中に、 $\epsilon$ -カプロラク톤を注入する装置を取付け、別途 $\epsilon$ -カプロラク톤を充填し、窒素雰囲気下に保ったタンクよりポンプを介して接続した。押出し機から吐出される混合液の温度が230℃になるように装置の運転条件を調整した。2軸押出し機より連続的に吐出される樹脂は、ニーディングディスクから構成される2軸の連続式ニーダー（栗本鐵工所製KRC）に連続的に供給し、やはり樹脂温が230℃になるように装置の運転条件を調整した。

ポリブチレンテレフタレート樹脂と $\epsilon$ -カプロラク톤の仕込み重量比率をポリブチレンテレフタレート60に対して42.6、41.2、40.8になるように固定し、吐出される樹脂中の平均未反応ラクトン濃度がそれぞれ2.53、1.19、0.79重量%になる見込み時点で樹脂をペレット状に取り出し、未反応ラクトン量、酸価を測定した。得られたペレット状の樹脂はさらに攪拌翼を有するフラスコ中にて、0.5torr減圧下、165℃において固相反応せしめた後、20時間後に冷却し、融点及びM I 値を測定した。結果を表II-2にまとめた。

(比較例II-2)



ポリブチレンテレフタレート樹脂と $\epsilon$ -カプロラク톤の仕込み重量比率をポリブチレンテレフタレート60に対して40.4になるように固定し、吐出される樹脂中の平均未反応ラクトン濃度が0.40重量%になるようにした以外は、実施例II-4と同様に処理し、分析した。結果を表II-2にまとめる。

(実施例II-7～II-9、比較例II-3)

2軸押し出し機及び連続式ニーダーそれぞれの吐出樹脂温度を236℃とし、固相反応時の温度を170℃、固相反応時間を15時間とした以外は実施例II-4～II-6及び比較例II-2と同様に処理し、分析した。結果を表II-3にまとめる。

表II-1

		実施例 II-1	実施例 II-2	実施例 II-3	比較例 II-1
第1段反応時間	min	42	58	72	118
未反応ラクトン濃度	重量%	2.50	1.21	0.81	0.43
酸価	mgKOH/g	2.75	2.80	3.00	3.45
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	203.3	202.8	201.2	197.4
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	187.7	186.6	184.4	179.2
MI 値	g/10min	7.0	8.2	10.2	14.8

表II-2

		実施例 II-4	実施例 II-5	実施例 II-6	比較例 II-2
第1段反応時間	min	34	45	55	85
未反応ラクトン濃度	重量%	2.53	1.20	0.80	0.41
酸価	mgKOH/g	2.55	2.60	2.85	3.30
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	206.5	205.3	204.4	202.3
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	190.7	189.2	187.3	183.2
MI 値	g/10min	5.4	7.0	9.3	12.1

表II-3

		実施例 II-7	実施例 II-8	実施例 II-9	比較例 II-3
第1段反応時間	min	26	34	41	66
未反応ラクトン濃度	重量%	2.55	1.22	0.81	0.40
酸価	mgKOH/g	2.55	2.65	2.90	3.50
熔融ピーク温度 (T <sub>m</sub> )	℃	204.1	203.5	202.3	200.9
熔融開始温度 (T <sub>im</sub> )	℃	188.9	187.3	185.8	181.5
M I 値	g/10min	5.2	6.8	8.9	12.9

本発明IIにより得られた高分子量ポリエステルブロック共重合体は、従来の方法により得た共重合体よりも高融点であり、特に熔融ピークの低融点部分の広がりを低減することが可能で、耐熱性、加工性に優れ、且つ粘度、分子量共に高いポリエステルブロック共重合体を得ることができた。

以下、本発明のIIIに関する実施例を説明する。

[製造例III-1] (ポリエステルブロック共重合体 [TPEE (PA-1)] の製造)

市販のPBT ( ) 60kg、ε-カプロラクトン40kgを反応器にとり、窒素パージ後235℃にて2時間熔融反応させた。その後減圧下にて未反応ε-カプロラクトンを除去した後、反応器底部に設けられたバルブを介しギヤポンプにてストランド状に取り出し、ペレット状に処理した。得られた樹脂のM I 値は15.2g/10minであり、引張強度は290kg/cm<sup>2</sup>、引張破断伸度は680%であった。融点は203.5℃、酸価は1.5mgKOH/g、色相はYIで15であった。

[製造例III-2] (ポリエステルブロック共重合体 [TPEE (PA-2)] の製造)

ジメチルテレフタレート2390部、数平均分子量1400のポリ (テトラメ

チレンオキシド) グリコール 1460 部および 1, 4-ブタンジオール 1664 部をチタンテトラブトキシド触媒 0.04% (対樹脂原料全体) とともに 210℃にて 2 時間加熱して理論メタノール量の 95% のメタノールを系外に留去した。次いで 245℃に昇温し、50 分かけて系内の圧力を 0.2 mmHg 以下の減圧とし、その条件下で 3 時間重合を行わせた。その後、反応器底部に設けられたバルブを介しギヤポンプにてストランド状に取り出し、ペレット状に処理した。得られた樹脂の MI 値は 16.1 g/10 min であり、引張強度は 310 kg/cm<sup>2</sup>、引張破断伸度は 620% であった。融点は 210.4℃、酸価は 1.2 mg KOH/g、色相は YI で 21 であった。

(実施例 III-1 ~ III-6)

上記で得られたポリエステルブロック共重合体 (PA-1) 又は (PA-2) 100 重量部に GPE、カージュラー E-10、TPP、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス 1010 から選択される化合物をそれぞれ表 III-1 に記載した重量部秤量し、ドラムタンブラーにより室温で 30 分間攪拌した。混合物は押出機を用いて、230℃で、さらに加熱時間 1 分の熔融混合を行い、押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。得られたペレットはさらに加熱、攪拌が可能で、且つ減圧、窒素パージが可能な槽型装置内にて 100℃、100 torr の条件下 3 時間、樹脂を予備加熱した。さらに窒素パージして常圧に戻し、それぞれ 180℃、表 III-1 に示した時間の加熱処理を行った。処理後窒素下に冷却し、ペレットを取り出し、各物性値・分析値を測定した。条件、および測定結果を表 III-1 に示した。表より、酸価を低減するためのエポキシ化合物は少量でよく、さらに色相、粘度低下の少ない、物性的にも優れる樹脂が得られた。また比較例に比べて、熔融混合時の揮発成分が何れも少なかった。

(比較例 III-1 ~ III-8)

ポリエステルブロック共重合体 (PA-1) 又は (PA-2) 100 重量部に、GPE、

カージュラーE-10、TPP、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表III-2に記載した重量部秤量し、ドラムタンブラーにより室温にて30分間攪拌した。混合物は押出機を用いて、それぞれ表III-2に示した温度で、フィード量を調節しながら熔融混合を行い、押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。得られたペレットは各物性値・分析値を測定した。条件、および測定結果を表III-2に示した。表より、酸価を十分に低下させるためにはより多くのエポキシ化合物を必要とし、色相、粘度等の物性が更に悪化することが予想される。

(実施例III-7～III-10)

ポリエステルブロック共重合体100 (PA-I) 重量部に、GPE、BFDGE、CHDDG、TPP、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表III-3に記載した重量部で秤量し、ドラムタンブラーにより室温で30分間攪拌した。混合物は押出機を用いて、230℃で、さらに加熱時間1分の熔融混合を行い、押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。得られたペレットはさらに加熱、攪拌が可能で、且つ減圧、窒素パージが可能な槽型装置内にて100℃、100 torrの条件下2時間、樹脂を予備加熱した。さらに窒素パージして常圧に戻し、180℃に上昇させ、それぞれ表III-3に示した時間の加熱処理を加熱処理を行った。処理後窒素下にて冷却し、ペレットを取り出し、各物性値・分析値を測定した。条件、および測定結果を表III-3に示した。表より、本発明の方法により、酸価を低減するためのエポキシ化合物は少量でよく、さらに色相に優れ、粘度が十分に上昇し、再熔融による粘度上昇が少なく、物性的にも優れる樹脂が得られた。

(比較例III-9～III-13)

ポリエステルブロック共重合体 (PA-I) 100 重量部に、GPE、BFDGE、TPP、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス1010から選択される化合

物をそれぞれ表III-4に記載した重量部秤量し、ドラムタンブラーにより室温で30分間攪拌した。混合物は押出機を用いて、260℃に調整された温度で、フィード量を調節しながら5分間の熔融混合を行い、押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。得られたペレットは各物性値・分析値を測定した。条件、および測定結果を表III-4に示した。表より、酸価を十分に低下させるためにはより多くのエポキシ化合物を必要とし、さらに粘度の上昇が十分に起こらず、再加熱による粘度上昇が大きいことが解った。

(実施例III-11)

ポリエステルブロック共重合体 (PA-I) 100重量部に、GPE、BFDGE、TPP、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表III-3に示した重量部秤量し、ドラムタンブラーにより室温で30分間攪拌した。混合物は押出機を用いて、230℃で、さらに加熱時間1分熔融混合し、押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。得られたペレットは、予備加熱をせず、加熱、攪拌が可能で、且つ減圧、窒素パージが可能な槽型装置内で、減圧、窒素パージを数回繰り返した後、常圧で、180℃に上昇させ、10時間の加熱処理を行った。処理後窒素下に冷却し、ペレットを取り出し、各物性値・分析値を測定した。条件、および測定結果を表III-3に示した。

表III-1

		実施例 III-1	実施例 III-2	実施例 III-3	実施例 III-4	実施例 III-5	実施例 III-6
TPEE	種類	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-2
GPE	重量部	0.9	0.9	0.9			
CE-10 <sup>1)</sup>	重量部				1.5	1.5	1.5
TPP	重量部	0.1	0.1				
St-Na <sup>2)</sup>	重量部			0.1	0.1	0.1	0.1
IR <sup>3)</sup>	重量部					0.5	0.5
予備加熱	温度 Torr 時間	100℃ 100Torr, 3 Hr	100℃ 100Torr, 3 Hr	100℃ 100Torr, 3 Hr	100℃ 100Torr, 3 Hr	100℃ 100Torr, 3 Hr	100℃ 100Torr, 3 Hr
加熱処理温度	℃	180	180	180	180	180	180
加熱処理時間	時間	4	8	6	6	6	6
酸価	mg KOH/g	0.15	0.05	0.08	0.05	0.07	0.08
色相 (Y・I)		19	22	22	21	23	28
MI 値	g/10min	15.8	16.0	15.8	15.8	16.3	17.3
融点	℃	203.3	203.2	203.5	203.2	203.1	209.3
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	340	340	350	340	330	330
引張破断伸度	%	680	690	700	690	700	700
耐加水分解性	%	90	100	100	100	100	100
耐熱分解性	%	80	90	90	90	100	100

CE-10<sup>1)</sup>: カージ 17-E-10, St-Na<sup>2)</sup>: ステアリン酸ナトリウム, IR<sup>3)</sup>: イソノックス1010, (表III-1 ~ III-4 に共通)

表III-2

		比較例 III-1	比較例 III-2	比較例 III-3	比較例 III-4	比較例 III-5	比較例 III-6	比較例 III-7	比較例 III-8
TPEE	種類	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-2
GPE	重量部	0.9	0.9	1.8	1.8				
CE-10 <sup>1</sup>	重量部					3.0	3.0	3.0	3.0
TPP	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
St-Na <sup>2</sup>	重量部						0.1	0.1	0.1
IR <sup>3</sup>	重量部							0.5	0.5
溶融混合温度	℃	240	260	260	260	260	260	260	260
溶融混合時間	分	1.0	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加熱処理	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
酸価	mgKOH/g	1.10	0.78	0.52	0.32	0.22	0.11	0.08	0.12
色相 (Y I)		20	26	25	29	28	30	35	41
MI 値	g/10min	15.4	16.0	16.8	17.2	17.1	16.7	16.3	17.1
融点	℃	203.4	203.1	202.0	199.2	198.0	197.5	197.2	200.1
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	340	350	330	300	320	330	320	350
引張破断伸度	%	680	690	670	620	640	640	640	610
耐加水分解性	%	0	0	20	40	50	100	90	90
耐熱分解性	%	50	50	60	70	70	70	90	80

表III-3

		実施例 III-7	実施例 III-8	実施例 III-9	実施例 III-10	実施例 III-11
TPEE	種類	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1
GPE	重量部	0.45	0.45	0.45	0.15	0.45
BFDGE <sup>*4</sup>	重量部	0.47	0.47		0.62	0.47
CHDDG <sup>*5</sup>	重量部			0.43		
TPP	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
St-Na <sup>*2</sup>	重量部					
IR <sup>*3</sup>	重量部		0.5	0.5	0.5	0.5
予備加熱	温度 Torr 時間	100℃ 100Torr, 2 Hr	100℃ 100Torr, 2 Hr	100℃ 100Torr, 2 Hr	100℃ 100Torr, 2 Hr	予備加熱 なし
加熱処理温度	℃	180	180	180	180	180
加熱処理時間	時間	10	10	10	10	10
酸価	mgKOH/g	0.15	0.10	0.05	0.06	0.10
色相 (YI)		20	23	24	23	25
MI値	g/10min	6.8	5.4	5.8	1.8	6.5
融点	℃	203.3	203.2	203.5	203.2	203.1
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	360	370	350	380	350
引張破断伸度	%	720	710	700	680	720
耐加水分解性	%	90	100	100	100	100
耐熱分解性	%	90	100	100	100	100
熔融粘度安定性		0.95	0.92	0.98	1.03	1.05

BFDGE<sup>\*4</sup>:ビスフェノールFジグリシジルエーテル、CHDDG<sup>\*5</sup>:シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、



表III-4

		比較例 III-9	比較例 III-10	比較例 III-11	比較例 III-12	比較例 III-13
TPEE	種類	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1	PA-1
GPE	重量部	0.45	0.90	1.35	1.35	1.35
BFDGE	重量部	0.47	0.94	0.47	0.47	0.47
TPP	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IR	重量部					0.5
溶融混合温度	℃	260	260	260	260	260
溶融混合時間	分	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加熱処理	なし	なし	なし	なし	なし	なし
酸価	mgKOH/g	0.53	0.25	0.15	0.10	0.17
色相(YI)		27	26	29	28	32
MI値	g/10min	14.9	10.1	14.6	13.3	15.2
融点	℃	197.6	195.2	198.2	198.4	198.2
引張破断強度	kg/cm <sup>2</sup>	310	280	300	340	330
引張破断伸度	%	680	290	710	700	700
耐加水分解性	%	20	60	90	100	90
耐熱分解性	%	60	80	90	90	100
溶融粘度安定性		0.47	ゲル化	0.65	0.69	0.73

本発明IIIにより、ポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を固相の状態で

加熱処理することにより、使用したエポキシ化合物（C）の反応率をコントロールでき、特に酸価を低く抑えることができる。これにより耐熱性、耐加水分解性が向上し、残存エポキシ化合物を減らすことにより熔融粘度安定性を有し、且つ従来の製造方法により得られるものに比べ色相が優れた組成物（R）を提供することができる。

以下、本発明のIVに関する実施例を説明する。

[参考例IV-1] ポリエステルブロック共重合体（P<sub>1</sub>'）の調製

反応器に、市販のPBT（A<sub>1</sub>）80部、ε-カプロラクトン（B<sub>1</sub>）20部を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。

次いでこの温度を保ったまま1時間かけて、常圧から1torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。

得られたポリエステルブロック共重合体（P<sub>1</sub>'）の融点は185℃、MIは11g/10minであった。

[参考例IV-2] ポリエステルブロック共重合体（P<sub>2</sub>'）の調製

反応容器に、市販のPBT（A<sub>2</sub>）85部、ε-カプロラクトン（B<sub>1</sub>）15部を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。

次いでこの温度を保ったまま1時間かけて、常圧から1torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。

得られたポリエステルブロック共重合体（P<sub>2</sub>'）の融点は174℃、MIは12g/10minであった。

[実施例IV-1～IV-24]

ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例IV-1及びIV-2で調製したポ

リエステルブロック共重合体 ( $P_1'$  または  $P_2'$ ) に、一官能以上のエポキシ化合物 ( $C_1$  及び  $C_2$ )、シュウ酸誘導体 ( $D_1$ )、サリチル酸誘導体 ( $D_2$  及び  $D_3$ )、ヒドラジド誘導体 ( $D_4$ ) 及び各種安定剤 ( $E_1$  及び  $E_2$ ) を配合し、押出機で加熱、混練して、コンパウンド化したものである。これらの配合量を表IV-1に示す。

上記ポリエステルブロック共重合体組成物を使用して、試験片を作成した。

この試験片の標線間に、幅5mmの銅箔を5mm間隔のピッチで螺旋状に巻いた。次いで、30mm(縦)×30mm(横)×1mm(厚み)のPVCシートでこの銅箔を巻いた試験片を挟み、更にSUS304製の35mm(縦)×35mm(横)×3mm(厚み)の金属板で試験片を挟み込んだPVCシートを挟んだ。この複合層に5kgfの重りを乗せ、140℃の温度に設定したオープン中に放置した。

このオープン中に放置した調製試験片について、引張破断伸度を測定した。

その結果を表IV-3に示す。引張破断伸度の経時的変化率が高いほど劣化が進んでいることを示す。

#### [比較例IV-1～IV-7]

実施例IV-1～IV-24と同様、ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例IV-1及びIV-2で調製したポリエステルブロック共重合体 ( $P_1'$  又は  $P_2'$ ) に各種添加剤を配合し、2軸押出機で加熱、混練してコンパウンド化したものである。これらの配合量を表IV-1に示す。

これらのポリエステルブロック共重合体組成物について、実施例IV-1に準じた試験を行った。測定結果を表IV-3に示す。

#### [比較例IV-8～IV-13]

ダイセル・ヒュルス社のナイロン12の重合時に、ドデカン二酸を添加して相

対粘度 1.80、融点 178℃に調節したポリアミド樹脂を得た。尚、ポリアミド樹脂の相対粘度は、DIN 53727による0.5%メタクレゾール溶液を用いた溶液粘度を測定することにより求めた。

このポリアミド樹脂に表IV-2に示すように各種添加剤を配合し、押出機でコンパウンド化することによりポリアミド樹脂組成物を調製した。

これらのポリアミド樹脂組成物について、実施例IV-1に準じた試験を行った。測定結果を表IV-3に示す。

なお、表IV-1及び表IV-2における記号は次の通りである。

C<sub>1</sub>モノグリシジルエステル(商品名：カージュラ E10, シェルジャパン製)

C<sub>2</sub>ジグリシジルエステル(商品名：エポミック R540, 三井化学製)

D<sub>1</sub>シュウ酸誘導体：シュウ酸ビスベンジリテンヒドラジド

D<sub>2</sub>サリチル酸誘導体 1：3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

D<sub>3</sub>サリチル酸誘導体 2：デカンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド

D<sub>4</sub>ヒドラジド誘導体：N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン

E<sub>1</sub>安定剤 1：テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

E<sub>2</sub>安定剤 2：有機複合亜リン酸塩(商品名：Advastab(勝田化工製))

表 IV - 1

	ホリイェルブ・ロツク P <sub>1</sub>	ホリイェルブ・ロツク P <sub>2</sub>	イホ・キン 化合物 C <sub>1</sub>	イホ・キン 化合物 C <sub>2</sub>	シリカ酸 誘導体 D <sub>1</sub>	シリカ酸 誘導体 D <sub>2</sub>	シリカ酸 誘導体 D <sub>3</sub>	ヒト・ラジト・ 誘導体 D <sub>4</sub>	安定剤 E <sub>1</sub>	安定剤 E <sub>2</sub>
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
実施例 IV - 1	100		0.6	0.8	0.3					
実施例 IV - 2	100		1.0	1.0	0.5					
実施例 IV - 3	100		0.6	0.8	0.5				0.5	0.5
実施例 IV - 4		100	0.6	0.8	0.3					
実施例 IV - 5		100	1.0	1.0	0.5					
実施例 IV - 6		100	0.6	0.8	0.5				0.5	0.5
実施例 IV - 7	100		0.6	0.8		0.3				
実施例 IV - 8	100		1.0	1.0		0.5				
実施例 IV - 9	100		0.6	0.8		0.5			0.5	0.5
実施例 IV - 10		100	0.6	0.8		0.3				
実施例 IV - 11		100	1.0	1.0		0.5				
実施例 IV - 12		100	0.6	0.8		0.5			0.5	0.5
実施例 IV - 13	100		0.6	0.8			0.3			
実施例 IV - 14	100		1.0	1.0			0.5			
実施例 IV - 15	100		0.6	0.8			0.5		0.5	0.5
実施例 IV - 16		100	0.6	0.8			0.3			
実施例 IV - 17		100	1.0	1.0			0.5			
実施例 IV - 18		100	0.6	0.8			0.5		0.5	0.5
実施例 IV - 19	100		0.6	0.8				0.3		
実施例 IV - 20	100		1.0	1.0				0.5		
実施例 IV - 21	100		0.6	0.8				0.5	0.5	0.5
実施例 IV - 22		100	0.6	0.8				0.3		
実施例 IV - 3		100	1.0	1.0				0.5		
実施例 IV - 4		100	0.6	0.8				0.5	0.5	0.5
比較例 IV - 1	100									
比較例 IV - 2	100								0.5	
比較例 IV - 3	100								0.5	0.5
比較例 IV - 4	100		0.6	0.8						
比較例 IV - 5	100		0.6	0.6					0.5	
比較例 IV - 6	100				0.5					
比較例 IV - 7	100						0.5			

表IV-2

	ポリマイト 樹脂 重量部	シリカ酸 誘導体 D <sub>1</sub> 重量部	シリカ酸 誘導体 D <sub>2</sub> 重量部	シリカ酸 誘導体 D <sub>3</sub> 重量部	シリカ酸 誘導体 D <sub>4</sub> 重量部	安定剤 E <sub>1</sub> 重量部	安定剤 E <sub>2</sub> 重量部
比較例IV-8	100						
比較例IV-9	100					0.5	0.5
比較例IV-10	100	0.5				0.5	0.5
比較例IV-11	100		0.5			0.5	0.5
比較例IV-12	100			0.5		0.5	0.5
比較例IV-13	100				0.5	0.5	0.5

表IV-3

放置日数(日)	引張破断伸度 (%)									
	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30
実施例IV-1	485	480	485	460	435	410	390	325	190	50
実施例IV-2	470	480	480	470	450	390	385	310	160	45
実施例IV-3	465	475	470	470	465	440	415	370	305	240
実施例IV-4	420	435	420	410	400	360	290	210	80	25
実施例IV-5	415	420	420	395	400	350	265	240	110	25
実施例IV-6	420	425	425	420	405	390	325	270	200	60
実施例IV-7	480	475	470	450	435	400	375	305	175	45
実施例IV-8	465	460	465	440	435	410	390	290	215	90
実施例IV-9	460	475	460	445	450	435	405	385	325	215
実施例IV-10	420	420	420	390	380	360	300	240	120	40
実施例IV-11	410	430	400	400	365	370	320	245	135	0
実施例IV-12	420	425	420	420	405	390	370	345	290	175
実施例IV-13	490	470	475	470	465	410	355	280	245	80
実施例IV-14	480	480	470	455	465	430	400	265	205	110
実施例IV-15	470	485	480	460	455	450	425	410	385	310
実施例IV-16	430	415	410	405	400	375	340	295	200	95
実施例IV-17	440	430	420	400	395	375	350	305	190	100
実施例IV-18	435	430	420	420	420	405	395	345	300	190
実施例IV-19	490	450	440	420	415	395	335	245	120	25
実施例IV-20	460	440	435	440	440	420	370	275	114.5	25
実施例IV-21	460	465	460	445	450	430	405	370	360	190
実施例IV-22	420	420	425	400	390	365	335	275	180	100
実施例IV-23	430	430	420	415	410	400	385	290	160	40
実施例IV-24	420	420	410	410	405	400	390	345	275	170
比較例IV-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0
比較例IV-2	480	450	425	380	375	300	260	125	0	0
比較例IV-3	475	460	430	400	360	280	225	95	0	0
比較例IV-4	490	470	460	390	245	90	0	0	0	0
比較例IV-5	485	490	440	410	380	210	75	0	0	0
比較例IV-6	480	400	325	220	60	0	0	0	0	0
比較例IV-7	475	415	330	220	135	45	0	0	0	0
比較例IV-8	360	50	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例IV-9	350	170	45	0	0	0	0	0	0	0
比較例IV-10	355	350	300	295	290	160	0	0	0	0
比較例IV-11	360	320	280	250	0	0	0	0	0	0
比較例IV-12	330	315	300	315	295	250	0	0	0	0
比較例IV-13	320	325	315	300	220	65	0	0	0	0

本発明IVのポリエステルブロック共重合体組成物は、金属およびPVCとの接触下において優れた耐熱性を有し、電気毛布や電気カーペットのヒーター線に用いられる感熱体として好適であり、金属製ショート線あるいは発熱線と外皮のPVCに対して直接接触しても感熱体として長期間使用できる。

以下、本発明のVに関する実施例を説明する。

[比較例V-1]

反応容器にPBT (A1) 60部、ε-カプロラクトン40部を投入し、反応温度235℃で1時間混合し、反応を行った。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。

得られたポリエステルブロック共重合体の融点は205℃、MIは11 g / 10 m i nであった。歪み硬化性は、認められなかった。

[比較例V-2]

比較例V-1で得られたポリエステルブロック共重合体100重量部に、セロキサイド2021Pを30重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾールを1重量部配合し、2軸押出機でコンパウンド化することにより調製した。

得られた組成物のMIは2 g / 10 m i nであった。歪み硬化性は、認められなかった。

[参考例V-1]

反応容器にPBT (A1) 60部、ε-カプロラクトン40部、トリメチロールプロパン5モル% (0.0103重量部)を投入し、反応温度235℃で1時間混合し、反応を行った。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去し、ポリエステルブロック共重合体 (PA) を得た。



ポリエステルブロック共重合体 (PA) の融点は  $194^{\circ}\text{C}$ 、MI は  $2\text{ g}/10\text{ min}$  であり、歪み硬化性が認められた。

[参考例V-2]

反応容器に PBT (A1) 60 部、 $\epsilon$ -カプロラクトン 40 部、トリメチロールプロパン 2.5 モル% ( $0.0052$  重量部) を投入し、反応温度  $235^{\circ}\text{C}$  で 1 時間混合し、反応を行った。次いでこの温度を保ったまま 1 時間かけて常圧から  $1\text{ torr}$  以下まで減圧し、この減圧状態で更に 1 時間の間、系内にある残存  $\epsilon$ -カプロラクトンを除去し、ポリエステルブロック共重合体 (PB) を得た。

ポリエステルブロック共重合体 (PB) の融点は  $196^{\circ}\text{C}$ 、MI は  $1\text{ g}/10\text{ min}$  であり、歪み硬化性が認められた。

[参考例V-3]

反応容器に PBT (A1) 60 部、 $\epsilon$ -カプロラクトン 40 部、トリメチロールプロパン 0.1 モル% ( $0.206 \times 10^{-3}$  重量部) を投入し、反応温度  $235^{\circ}\text{C}$  で 1 時間混合し、反応を行った。次いでこの温度を保ったまま 1 時間かけて常圧から  $1\text{ torr}$  以下まで減圧し、この減圧状態で更に 1 時間の間、系内にある残存  $\epsilon$ -カプロラクトンを除去し、ポリエステルブロック共重合体 (PC) を得た。

ポリエステルブロック共重合体 (PC) の融点は  $194^{\circ}\text{C}$ 、MI は  $5\text{ g}/10\text{ min}$  であり、歪み硬化性が微かに認められた。

[実施例V-1 ~ V-11]

参考例V-1 ~ V-3 で調製したポリエステルブロック共重合体に 1 官能以上のエポキシ化合物、カルボジイミド化合物を表V-1 に示す比率で配合し、押出機で加熱、混練して、コンパウンド化することによりポリエステルブロック共重合体組成物を調製し、歪み硬化性を測定した。結果を表V-1 に示す。

また、上記ポリエステルブロック共重合体組成物を使用して試験片及び調製試

験片を作成し、調製試験片の引張破断伸度を測定した。その結果を表V-2に示す。

引張破断伸度の経時的変化率が高いほど劣化が進んでいることを示す。

[比較例V-3]

反応容器にPBT (A1) 60部、 $\epsilon$ -カプロラクトン40部、トリメチロールプロパン150モル% (0.309重量部)を投入し、反応温度235℃で1時間混合し、反応を行った。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存 $\epsilon$ -カプロラクトンを除去した。

得られたポリエステルブロック共重合体の融点はかなり低下し179℃となった。MIは2 g/10 minであり、歪み硬化性が認められた。

[比較例V-4～V-6]

実施例V-1～V-11と同様、ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例V-1～V-3で調製したポリエステルブロック共重合体に各種添加剤を配合し、2軸押出機で加熱、混練して、コンパウンド化することにより調製した。これらの配合量を表V-1に示す。これらのポリエステルブロック共重合体組成物について、実施例V-1～V-11に準じた試験を行った。測定結果を表V-2に示す。

表 V-1

	ポリスチレン 共重合体 (PA)	ポリスチレン 共重合体 (PB)	ポリスチレン 共重合体 (PC)	イボキシ 化合物 C1	イボキシ 化合物 C2	カルボジイミ 化合物 E1	安定剤 F1	安定剤 F2	歪み 硬化性*
実施例 V-1	100			0.6	0.8				◎
実施例 V-2	100			1.0	1.0				◎
実施例 V-3	100			0.6	0.8	0.5			◎
実施例 V-5		100		0.6	0.8				◎
実施例 V-6		100		1.0	1.0				◎
実施例 V-7		100		0.6	0.8	0.5			◎
実施例 V-8		100		0.6	0.8		0.5	0.5	◎
実施例 V-9			100	0.6	0.8	0.5			○
実施例 V-10			100	1.0	1.0	0.5			○
実施例 V-11			100	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	○
比較例 V-4	100			5.0	5.0				ゲル
比較例 V-5		100		5.0	5.0				ゲル
比較例 V-6			100	0.5	0.1		0.5	0.5	×

C1 パーサテイク酸のモノグリシジルエステル (商品名: カージュラ B10 (シエルジャパン製))  
 C2 シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル (商品名: エボミック R540 (三井化学製))  
 E1 カルボジイミド化合物: Stabaxol I (住友バイエルウレタン製)  
 F1 安定剤 1: テトラキス [メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン  
 F2 安定剤 2: 有機複合珪リン酸塩 (商品名: Advastab (勝田化工製))  
 \* ◎: 歪み硬化有り (前記定数の傾きが 1.0 以上)、○: 微かに有り (同傾きが 1.0 未満)、  
 ×: 無し (同傾きが 0)、ゲル: ゲル物多し

表 V-2

放置日数(日)	引張破断伸度 (%)													
	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30				
実施例 V-1	420	435	420	410	400	360	290	210	80	25				
実施例 V-2	415	420	420	395	400	350	265	240	110	25				
実施例 V-3	480	475	470	450	435	400	375	305	175	45				
実施例 V-4	420	425	425	420	405	390	325	270	200	60				
実施例 V-5	470	480	480	470	450	390	385	310	160	45				
実施例 V-6	485	480	485	460	435	410	390	325	190	50				
実施例 V-7	460	475	460	445	450	435	405	385	325	215				
実施例 V-8	465	460	465	440	435	410	390	360	330	260				
実施例 V-9	490	495	490	490	485	460	370	220	160	55				
実施例 V-10	495	510	515	515	510	480	440	400	350	250				
実施例 V-11	480	485	480	480	475	460	420	400	370	340				
比較例 V-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0				
比較例 V-2	480	475	475	460	435	400	360	305	190	60				
比較例 V-3	475	350	200	0	0	0	0	0	0	0				
比較例 V-6	460	470	460	440	430	400	370	330	290	200				

伸長速度依存性が大きく、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与える他、成形時のバリ発生が極めて少ないといった特徴を備えている。しかも、該組成物を用いて得られる成形品は、ポリエステルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性においても非常に優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合でも熱劣化を起こすことがなく、非常に優れた物理的特性の成形体を与える。

以下、本発明のVIに関する実施例を説明する。

[参考例VI-1] (ポリエステルブロック共重合体 (P-A) の製造)

反応容器にPBT (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、及び2, 4-ジヒドロキシ安息香酸をポリブチレンフタレート100モル%に対し150モル%となるように投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は190℃、MIは2 g / 10 m i n.であった。また歪み硬化性が認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体 (P-A) とした。

[参考例VI-2] (ポリエステルブロック共重合体 (P-B) の製造)

反応容器にPBT (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、及び2, 4-ジヒドロキシ安息香酸をポリブチレンフタレート100モル%に対し50モル%となるように投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は199℃、MIは4 g / 10 m i n.であった。歪み硬化性が認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体 (P-B) とした。

[参考例VI-3] (ポリエステルブロック共重合体 (P-C) の製造)

反応容器にPBT (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、ポリブチレンフタレート100モル%に対し2, 4-ジヒドロキシ安息香酸0.1モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステル

ブロック共重合体の融点は205℃、MIは5g/10minであった。歪み硬化性が微かに認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体(P-C)とした。

(実施例VI-1～VI-11)

ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例VI-1～VI-3で調製したポリエステルブロック共重合体(P-A)、(P-B)及び(P-C)に1官能基以上のエポキシ化合物、カルボジイミド化合物を配合し、押出機でコンパウンドすることにより調製した。これらの配合量、および歪み硬化性の有無を表VI-1に示した。

ポリエステルブロック共重合体組成物を使用して試験片及び調製試験片を作製し、調製試験片の引張破断伸度を測定した。その結果を表VI-2に示した。引張破断伸度の経時的変化率が高いほど劣化が進んでいることを示す。

(比較例VI-1)

反応容器にPBT(A<sub>1</sub>)60部、ε-カプロラクトン40部を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は205℃、MIは11g/10minであった。歪み硬化性は、認められなかった。

(比較例VI-2)

比較例VI-1で得たポリエステルブロック共重合体100重量部に、セロキサイド2021Pを30重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1重量部を配合し、押出機でコンパウンドすることにより調製した。得られた組成物のMIは2g/10min.であった。歪み硬化性は、認められなかった。

## (比較例VI-3)

反応器にPBT (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、及び2,4-ジヒドロキシ安息香酸をポリブチレンフタレート100モル%に対し300モル%となるようにを投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点はかなり低下し179℃となった。M Iは1 g / 10 m i nであった。歪み硬化性が認められた。

## (比較例VI-4～VI-6)

実施例VI-1～VI-11と同様、ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例VI-1～VI-3で調製したポリエステルブロック共重合体(P-A), (P-B)及び(P-C)に各種添加剤を配合し、押出機でコンパウンドすることにより調製した。これらの配合量を表VI-1に示す。これらのポリエステルブロック共重合体組成物について、実施例VI-1～VI-11に準じた試験を行った。測定結果を表VI-2に示した。

表 VI-1.

	ポリエステル 共重合体 (P-A)	ポリエステル 共重合体 (P-B)	ポリエステル 共重合体 (P-C)	イボキシ 化合物 1 <sup>1)</sup>	イボキシ 化合物 2 <sup>2)</sup>	カボジ イミド 化合物 <sup>3)</sup>	安定剤 1 <sup>4)</sup>	安定剤 2 <sup>5)</sup>	歪み硬化性 <sup>6)</sup>
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	
実施例 VI-1	100			0.6	0.8				◎
実施例 VI-2	100			1.0	1.0				◎
実施例 VI-3	100			0.6	0.8	0.5			◎
実施例 VI-4	100			0.6	0.8		0.5	0.5	◎
実施例 VI-5		100		0.6	0.8				◎
実施例 VI-6		100		1.0	1.0				◎
実施例 VI-7		100		0.6	0.8	0.5			◎
実施例 VI-8		100		0.6	0.8		0.5	0.5	◎
実施例 VI-9			100	0.6	0.8	0.5			○
実施例 VI-10			100	1.0	1.0	0.5			○
実施例 VI-11			100	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	○
比較例 VI-4	100			5.0	5.0				ゲル
比較例 VI-5		100		5.0	5.0				ゲル
比較例 VI-6			100	0	0	0.5	0.5	0.5	×

1) モノグリシジルエステル (商品名: カーデュラ E10 (シエルジャパン製)) .

2) ジグリシジルエステル (商品名: エポミック R540 (三井化学製)) .

3) カルボジイミド化合物: Stabaxol 1 (住友バイエルウレタン製) .

4) 安定剤 1: テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン.

5) 安定剤 2: 有機複合亜リン酸塩 (商品名: Advastab (勝田化工製)) .

6) ◎: 歪み硬化有り, ○: 微かに有り, ×: 無し, ゲル: ゲル物多し



表 VI-2.

引張破断伸度 (%)											
放置日数 (日)	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30	
実施例 VI-1	440	440	430	420	400	360	290	210	80	30	
実施例 VI-2	415	420	420	395	380	360	310	240	110	30	
実施例 VI-3	450	470	470	450	435	400	375	305	175	45	
実施例 VI-4	420	425	425	420	405	390	370	330	270	205	
実施例 VI-5	480	480	480	470	450	390	385	310	160	45	
実施例 VI-6	460	470	470	460	435	410	390	325	190	50	
実施例 VI-7	460	475	460	450	450	435	405	385	310	205	
実施例 VI-8	430	445	450	440	435	410	380	350	310	260	
実施例 VI-9	490	495	490	490	485	460	370	220	160	60	
実施例 VI-10	495	510	515	515	510	470	430	370	300	220	
実施例 VI-11	480	485	480	480	475	450	410	365	310	250	
比較例 VI-1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0	
比較例 VI-2	480	475	475	460	435	400	360	305	190	60	
比較例 VI-3	475	350	200	0	0	0	0	0	0	0	
比較例 VI-6	460	470	460	440	430	400	370	330	290	200	

本発明VIによれば、得られた組成物が歪み硬化性を有することから、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与えることが予想され、且つ、成形物の引張破断伸度の経時的変化率が低いことから、経時的劣化の程度がより低いポリエステルブロック共重合体組成物を与えることができる。該組成物を用いて得られる成形品は、ポリエステルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性

においても優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合でも熱劣化を起こし難い成形体を与えることができる。

以下、本発明のVIIに関する実施例を説明する。

〔製造例VII-1〕

反応容器にポリブチレンフタレート (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、トリメチロールプロパン150モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は190℃であり、数平均分子量は56000であった。

この共重合体をポリエステルブロック共重合体 (P-A) とする。

〔製造例VII-2〕

反応容器にポリブチレンフタレート (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、トリメチロールプロパン50モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は199℃で、数平均分子量は61000であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体 (P-B) とする。

〔製造例VII-3〕

反応容器にポリブチレンフタレート (A<sub>1</sub>) 60部、ε-カプロラクトン40部、トリメチロールプロパン0.1モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクト

ンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は205℃で、数平均分子量は71200であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-C）とする。

〔製造例VII-4〕

反応容器にポリブチレンフタレート（A<sub>1</sub>）60部、ε-カプロラクトン40部、2,4-ジヒドロキシ安息香酸150モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は190℃で、数平均分子量は51000であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-D）とする。

〔製造例VII-5〕

反応容器にポリブチレンフタレート（A<sub>1</sub>）60部、ε-カプロラクトン40部、2,4-ジヒドロキシ安息香酸80モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は200℃で、数平均分子量は63800であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-E）とする。

〔製造例VII-6〕

反応容器に融点230℃の上記ポリブチレンフタレート（A<sub>1</sub>）60部、ε-カプロラクトン40部、2,4-ジヒドロキシ安息香酸0.5モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。

次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、

## 111

この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存 $\epsilon$ -カプロラク톤を除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は204℃で、数平均分子量は69100であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体(P-F)とする。

## [製造例VII-7]

反応容器にポリブチレンフタレート(A<sub>1</sub>)60部、 $\epsilon$ -カプロラク톤40部を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応させた。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存 $\epsilon$ -カプロラク톤を除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は204℃で、数平均分子量は76500であった。この共重合体をポリエステルブロック共重合体(P-G)とする。

## [製造例VII-8]

反応容器に融点230℃の上記ポリブチレンフタレート60部、 $\epsilon$ -カプロラク톤40部、2,4-ジヒドロキシ安息香酸300モル%を投入し、反応温度235℃で1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 t o r r以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存 $\epsilon$ -カプロラク톤を除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点はかなり低下し179℃となった。このように、多官能化合物の添加量を多くすると融点が大きく低下する。

## [実施例VII-1~VII-10]

ポリエステルブロック共重合体組成物は、製造例VII-1~VII-6で調製したポリエステルブロック共重合体100重量部に、シクロヘキサンジグリシジルエステル(CHDGE)、カージュラーE-10、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表VII-1に記載した重量部

にて秤量し、ドラムタンブラーにより室温にて30分間攪拌した。混合物は32mmφの2軸押出機を用いて、230℃にて、さらに加熱時間2.5分にて押し出し、水冷後切断し、ペレット化した。

得られたペレットは加熱、攪拌が可能で、且つ減圧、窒素パージが可能な槽型装置内にて100℃、100 torrの条件下3時間樹脂を予備加熱する。さらに窒素パージして常圧に戻し、180℃に上昇させ、加熱処理を行った。処理後窒素下にて冷却し、ペレットを取り出し、MI値、引張強伸度、融点、色相、酸価、数平均分子量、歪み硬化性、ドロダウン性を測定した。測定条件、および結果を表VII-2に記載する。

表VII-1及びVII-2より、本発明の方法により、酸価を低減するためのエポキシ化合物は少量でよく、ドロダウン性は優れており、粘度低下が少なく、色相、物性的にも優れる樹脂が得られる。また下記比較例に比べて、熔融混合時の揮発成分が何れも少なかった。

#### [比較例VII-1～VII-7]

ポリエステルブロック共重合体組成物は、製造例VII-1～VII-7で調製したポリエステルブロック共重合体100重量部に、CHDGE、カージュラーE-10、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表VII-1に記載した重量部にて秤量し、ドラムタンブラーにより室温にて30分間攪拌した。混合物は32mmφの2軸押出機を用いて、調整された温度にて、さらにフィード量を調節しながら、表VII-1に示す温度、時間にて押し出し、水冷後切断ペレット化した。

得られたペレットはMI値、引張強伸度、融点、色相、酸価、数平均分子量、歪み硬化性、ドロダウン性を測定した。条件、および測定結果を表VII-2に記載する。

表VII-1及びVII-2より、一部歪み硬化性が認められるものの、その程度は小さく、ブロー成形に必要な耐ドロダウン性も小さいことがわかる。また、酸

価を十分に低下させるためにはより多くのエポキシ化合物を必要とし、色相、粘度等の物性が悪化することが解る。

〔比較例VII-8〕

製造例VII-7で得られたポリエステルブロック共重合体100重量部に、セロキサイド2021を30重量部、2-フェニルイミダゾール化合物を1重量部配合し2軸押出機でコンバウンドすることにより調製した。得られた組成物のMI値、引張強伸度、融点、色相、酸価、数平均分子量、歪み硬化性、ドロダウニング性を測定した。条件、および測定結果を表VII-2に記載する。歪み硬化性は、認められなかった。

〔比較例VII-9～VII-11〕

実施例VII-1～VII-10と同様、ポリエステルブロック共重合体組成物は、製造例VII-7で調製したポリエステルブロック共重合体100重量部にCHDGE、カージュラーE-10、ステアリン酸ナトリウム、イルガノックス1010から選択される化合物をそれぞれ表に記載した重量部にて秤量し、ドラムタンブラーにより室温にて30分間攪拌した。混合物は32mmφ2軸押出機を用いて、230℃にて、さらに加熱時間1分にて押し出し、水冷後切断ペレット化した。得られたペレットは加熱、攪拌が可能で、且つ減圧、窒素パージが可能な槽型装置内にて100℃、100torrの条件下3時間樹脂を予備加熱した。さらに窒素パージして常圧に戻し、180℃に上昇させ、加熱処理を行った。処理後窒素下にて冷却し、ペレットを取り出し、MI値、引張強伸度、融点、色相、酸価、歪み硬化性、ドロダウニング性を測定した。条件、および測定結果を表VII-2に記載する。いずれも歪み硬化性は、認められなかった。

表VII-1

	ポリエステル ブロック共 重合体	CHDGE	カーボナー E10	ステアリン 酸Na	イルカノ クス1010	熔融混 合温度	熔融 混合 時間	加熱 温度	加熱 時間
	種類	重量部	重量部	重量部	重量部	℃	分	℃	時間
比較例VII-1	(A)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-2	(B)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-3	(C)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-4	(D)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-5	(E)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-6	(F)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-7	(G)	1.8	0.7	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-8	(G)	-	-	0.1	0.5	260	2.5	-	-
比較例VII-9	(G)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
比較例VII-10	(G)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
比較例VII-11	(G)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-1	(A)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-2	(B)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-3	(B)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-4	(B)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-5	(C)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-6	(D)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-7	(E)	0.3	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-8	(E)	0.5	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-9	(E)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8
実施例VII-10	(F)	0.7	1.5	0.1	0.5	240	2.5	180	8

表VII-2

	酸価 mgKOH /g	色相 (YI)	MI値 g/10 min	融点 ℃	引張 破断 強度 kg/ cm <sup>2</sup>	引張 破断 伸度 %	耐加 水分 解性 %	耐熱 分解 性 %	溶融粘 度安定 性	歪み 硬化 性	フロー ダウン 性	数平均 分子量 Mn
比較例VII-1	0.1	22	4.1	178	490	700	100	100	1.2	0.6	2.0	65000
比較例VII-2	0.1	22	4.8	188	450	710	100	100	1.1	0.4	1.8	69500
比較例VII-3	0.1	23	6.7	190	490	680	100	100	1.1	0.2	1.6	73300
比較例VII-4	0.1	20	5.0	182	450	650	100	100	0.7	0.7	2.2	64000
比較例VII-5	0.1	18	7.1	192	470	650	100	100	0.9	0.5	2.1	67800
比較例VII-6	0.1	23	8.5	196	470	660	100	100	1.0	0.2	1.8	70100
比較例VII-7	0.1	19	5.2	197	490	690	100	100	1.1	0	1.5	79000
比較例VII-8	0.3	32	2.1	188	480	700	70	80	0.7	0	3.5	73200
比較例VII-9	0.1	16	1.7	203	440	680	100	100	1.0	0	3.8	78500
比較例VII-10	0.1	15	1.4	203	470	670	100	100	1.0	0	4.0	81000
比較例VII-11	0.1	15	0.9	202	450	680	100	100	1.0	0	4.5	84400
実施例VII-1	0.1	16	0.8	189	490	700	100	100	1.0	1.4	4.6	69900
実施例VII-2	0.1	16	1.9	198	490	660	100	100	1.0	0.5	3.5	67700
実施例VII-3	0.1	14	1.6	198	420	700	100	100	1.0	0.7	3.8	71000
実施例VII-4	0.1	15	1.1	199	470	690	100	100	1.0	0.9	4.2	74200
実施例VII-5	0.1	15	0.9	204	460	710	100	100	1.0	0.5	4.3	76100
実施例VII-6	0.1	17	0.8	190	480	640	100	100	0.9	1.6	4.4	72300
実施例VII-7	0.1	18	2.2	200	450	690	100	100	0.9	0.6	3.2	65100
実施例VII-8	0.1	18	1.5	201	480	690	100	100	0.9	1.0	3.9	67000
実施例VII-9	0.1	19	0.8	201	480	700	100	100	0.9	1.2	4.4	77000
実施例VII-10	0.1	16	0.9	205	480	670	100	100	0.9	0.6	4.2	77100

本発明によれば、ブロー成形をはじめ、様々の成形に支障なく適用できる優れた成形性を有し、且つ耐熱性が良好でゴム弾性を有するポリエステルブロック共重合体組成物が得られる。



## 請 求 の 範 囲

1. 結晶性芳香族ポリエステル (A 1) のA重量%に対してラクトン類 (B) をB重量%反応させてポリエステルブロック共重合体 (P 1) 100重量% (但し、 $A+B=100$ ) を製造する方法において、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) のA重量%に対してラクトン類 (B) を  $(B+0.5)$  重量%以上装入し、共重合体製造後のポリエステルブロック共重合体 (P 1) 100重量%に対する未反応ラクトン類を0.5重量%以上とすることを特徴とするポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
2. ラクトン類 (B) を  $(B+2.5)$  重量%以上装入し、反応後のポリエステルブロック共重合体 (P 1) 100重量%に対する未反応ラクトン類を2.5重量%以上とする請求項1記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
3. 結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) との反応割合 ( $A/B$ ) が  $95/5 \sim 20/80$  である請求項1又は2記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
4. 反応後のポリエステルブロック共重合体 (P 1) 中の未反応ラクトン類を除去する請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
5. 未反応ラクトン類の除去を連続的に行う請求項1～4のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
6. 結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) とを反応槽に連続的に供給して付加重合せしめ、ポリエステルブロック共重合体 (P 1) を連続的に取り出す請求項1～5のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。
7. 結晶性芳香族ポリエステル (A 1) がポリブチレンテレフタレートである請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製

造方法。

8. ラクトン類 (B) がカプロラクトンである請求項 1～7 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造方法。

9. 請求項 1～8 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体 (P 1) の製造後、さらに固相状態にて反応をさせることを特徴とする高分子量ポリエステルブロック共重合体 (P' 1) の製造方法。

10. 固相状態での反応が連続的に行われる請求項 9 に記載の高分子量ポリエステルブロック共重合体 (P' 1) の製造方法。

11. ポリエステルブロック共重合体 (P) 100 重量部と、1 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) 0. 1～5 重量部を熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を、不活性ガス雰囲気下に、固相で 120℃以上、且つ、得られるポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の融点未満の温度で加熱処理して得られるポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

12. ポリエステルブロック共重合体 (P) が結晶性芳香族ポリエステル (A 1) とラクトン類 (B) を反応させて得られたポリエステルブロック共重合体 (P 1) であることを特徴とする請求項 11 記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

13. ポリエステルブロック共重合体 (P) が、結晶性芳香族ポリエステル (A 1) を構成するモノマー成分と、低結晶性ポリエステル (A 4) を構成するモノマー成分；脂肪族ポリエーテル (A 2)；及び／又はポリラクトン (A 3) との重縮合及び／又は開環重合により得られたポリエステルブロック共重合体 (P 2) であることを特徴とする請求項 11 記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

14. エポキシ化合物 (C) が 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C 2) であることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載のポリエス

テルブロック共重合体組成物 (R)。

15. ポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を、150℃以上、且つ、得られるポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の融点より100乃至5℃低い温度で加熱処理して得られる請求項11～14のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

16. ポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を、加熱処理に先立ちポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の融点未満、且つ150℃以下の温度で予備加熱した後、更に加熱処理して得られる請求項11～15のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

17. ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物、フェニルアミン系化合物、ヒンダードアミン系化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を配合してなる請求項11～16のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

18. ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) が酸価0.5mg KOH/g以下、且つ、該組成物 (R) の融点 ( $T_m(R)$ ) が原料のポリエステルブロック共重合体 (P) の融点 ( $T_m(P)$ ) より10℃低い温度以上であることを特徴とする請求項11～17のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

$$T_m(P) - 10^\circ\text{C} \leq T_m(R)$$

19. ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の熔融粘度安定性 ( $MI(T, P, t+10) / (MI(T, P, t))$ ) が0.5～2.0であることを特徴とする請求項11～18のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

上式において、メルトインデックス ( $MI(T, P, t)$ ) 値は、JIS K 7210に記された方法に基づき加熱温度 (T)、荷重 (P)、加熱時間 (t) において測定された値である。ここで、Tは該組成物 (R) の融点より5℃以上高い温度であり、JIS K 7210の表1に記載されている試験温度の内、最

も低い温度であり、PはMI値が $1 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ min.}$ の範囲になるように選ばれた値である。MI (T, P, t + 10) は上記T, Pの条件で加熱時間をt + 10分にした場合の値である。

20. ポリエステルブロック共重合体(P) 100重量部と、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C) 0.1~5重量部を熔融混合したポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を、不活性ガス雰囲気下に、固相で $120^{\circ}\text{C}$ 以上、且つ得られるポリエステルブロック共重合体組成物(R)の融点未満の温度で加熱処理することを特徴とするポリエステルブロック共重合体組成物(R)の製造方法。

21. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させて得られたポリエステルブロック共重合体(P1) 100重量部に対し、一官能以上のエポキシ化合物(C)を0.5重量部~5.0重量部、金属錯化剤(G)を0.01~3.0重量部配合し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物。

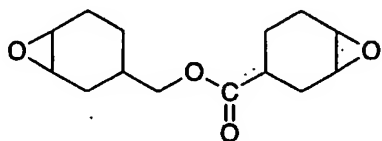
22. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)が、酸成分(a)としての芳香族ジカルボン酸、及び必要に応じて添加させる脂肪族ジカルボン酸および/または脂環式ジカルボン酸と、ジオール成分(b)としての脂肪族ジオール、芳香族ジオールおよび/または脂環式ジオールとのポリエステルであることを特徴とする請求項21に記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

23. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)が、ブチレンテレフタレートおよびエチレンテレフタレート単位を合計で50重量%以上含むことを特徴とする請求項21に記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

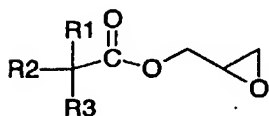
24. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)との共重合割合が、重量比(A1/B)で $97/3 \sim 50/50$ であることを特徴とする請求項21~23のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

25. エポキシ化合物(C)が、グリシジルエステルタイプのエポキシ化合物、下記一般式(I)~(V)のいずれかで示される化合物、又はこれらの混合物で

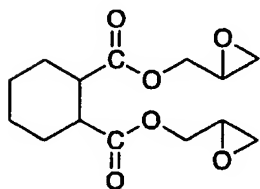
あることを特徴とする請求項 21～24 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。



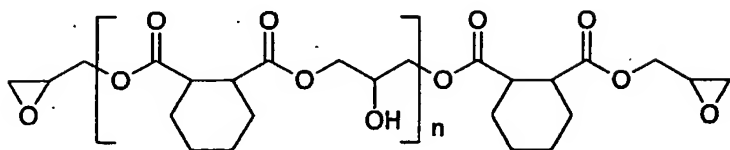
(I)



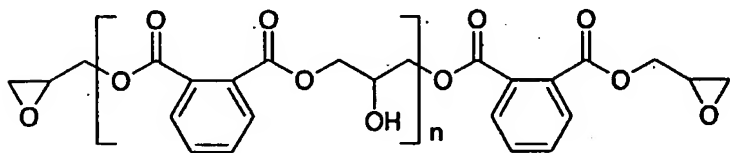
(II)



(III)



(IV)



(V)

(式中、R1、R2およびR3は、アルキル基で、少なくとも一つはメチル基であり、これらの炭素数の合計は8個である。またnは0～5である。)

26. 金属錯化剤 (G) がシュウ酸誘導体、サリチル酸誘導体及びヒドラジド誘導体の群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項 21～25 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

27. 請求項 21～26 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物からなるヒーター線用の感熱体。

28. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)、及び/又は、それらのエステル形成性基(iii)の1種以上を3個以上有する多官能化合物(D)の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル(A1)100モル%に対して0.1~100モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P3)100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.5~5.0重量部(但し、2官能以上のエポキシ化合物は少なくとも0.2重量部含む)、及びカルボジイミド化合物(E)を0~2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物。

29. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)、及び/又は、それらのエステル形成性基(iii)の1種以上を3個以上有する多官能化合物(D)の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル(A1)100モル%に対して0.1~200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P3)100重量部に対し、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1~5.0重量部、及びカルボジイミド化合物(E)を0~2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物。

[本発明VとVIに共通]

30. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)が、酸成分(a)として芳香族ジカルボン酸を必須成分として、必要に応じて添加させる脂肪族ジカルボン酸及び/又は脂環式ジカルボン酸と、ジオール成分(b)として脂肪族ジオール、芳香族ジオール及び/又は脂環式ジオールとのポリエステルであることを特徴とする請求項28又は29に記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

31. 結晶性芳香族ポリエステル(A1)が、ブチレンテレフタレート及び/又はエチレンテレフタレート単位を合計で50重量%以上含むことを特徴とする

請求項 28～30 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

32. 結晶性芳香族ポリエステル (A1) とラクトン類 (B) との共重合割合が、請求項 24 に記載の割合と同じであることを特徴とする請求項 28～30 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

33. 多官能化合物 (D) の少なくとも 1 種がカルボキシル基 (i) またはそのエステル形成性基を有することを特徴とする請求項 29～32 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

34. エポキシ化合物 (C) が、請求項 25 に記載のものと同一である請求項 28～33 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

35. ブロー成形に使用される請求項 28～34 のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

36. 結晶性芳香族ポリエステル (A1) とラクトン類 (B) を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基 (i)、ヒドロキシル基 (ii) および／またはそれらのエステル形成性基 (iii) を分子中に 3 個以上有する多官能化合物 (D) の少なくとも一種を、結晶性芳香族ポリエステル

(A) 100 モル%に対して 0.1～200 モル%添加し、得られたポリエステルブロック共重合体 (P) 100 重量部に対し、少なくとも 1 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) の少なくとも 1 種を 0.1～5.0 重量部の範囲で配合し、熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物 (Q) を固相状態で加熱してなるポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

37. 多官能化合物 (D) が、少なくとも 1 個のカルボキシル基またはそのエステル形成基を有することを特徴とする請求項 36 に記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

38. エポキシ化合物 (C) が、少なくとも一種の 2 官能エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項 36 又は 37 に記載のポリエステルブロック共重合体組成物 (R)。

39. ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) が、酸価が 0.5 mgKOH/g

以下であり、融点 $T_m(R)$ が、エポキシ化合物添加前のポリエステルブロック共重合体(P)の融点 $T_m(P)$ よりも5℃低い温度以上

$$T_m(R) \geq T_m(P) - 5^\circ\text{C}$$

であることを特徴とする請求項36～38のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物(R)。

40. ポリエステルブロック共重合体組成物(R)のMI値(MI-A)と、 $T_m(R)$ より5℃以上高い温度であってJIS K 7210に記載された温度の内、より低い温度であるよう選択された温度にて10分加熱後のMI値(MI-B)とから求められる熔融粘度安定性 $((MI-B)/(MI-A))$ が0.5～2.0であることを特徴とする請求項36～39のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

41. ブロー成形用である請求項36～40のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

42. 結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)および／またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する多官能化合物(D)の少なくとも一種を、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1～200モル%添加し、得られたポリエステルブロック共重合体(P)100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1～5.0重量部の範囲で配合し、熔融混合して得られたポリエステルブロック共重合体組成物(Q)を固相状態で加熱することを特徴とするポリエステルブロック共重合体組成物(R)の製造方法。

43. 固相状態で加熱する条件が、不活性ガス雰囲気下にて、ポリエステルブロック共重合体組成物(R)の固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ120℃より高い温度( $T_a$ )にて加熱することを特徴とする請求項42に記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法。



$T_g < T_a < T_m(R)$ 、及び

$120^\circ\text{C} < T_a$

44. 固相状態で加熱する温度が、ポリエステルブロック共重合体組成物 (R) の固相における融点より100乃至5℃以上低く、且つ150℃以上高い温度 (Ta) にて加熱することを特徴とする請求項42に記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法。

$T_m(R) - 100^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_m(R) - 5^\circ\text{C}$ 、及び

$150^\circ\text{C} \leq T_a$

45. 固相状態で加熱する条件が、

(1) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ150℃より低い温度であり、且つTaよりも低い温度 (Tb) にて予備加熱した後、

(2) ポリマーの固相における融点より低い温度からガラス転移点より高い温度迄の温度範囲内であり、且つ120℃より高い温度 (Ta) にて加熱することを特徴とする請求項42～44のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体の製造方法。

予備加熱温度 Tb

$T_g < T_b < T_m(R)$ 、

$T_b < 150^\circ\text{C}$ 、及び

$T_b \leq T_a$

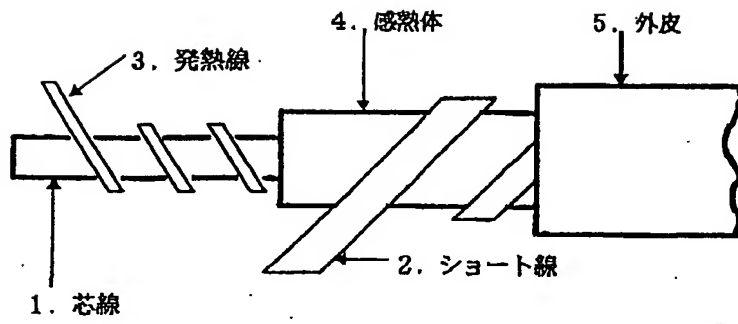
加熱温度 Ta

$T_g < T_a < T_m(R)$ 、及び

$120^\circ\text{C} < T_a$

図面

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/02, C08K5/1515, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-275326, A (Toray Industries, Inc.), 30 September, 1992 (30.09.92), page 2, left column, lines 2 to 5 (Family: none)	1-45
A	JP, 5-43781, A (Toray Industries, Inc.), 23 February, 1993 (23.02.93), page 2, left column, lines 2 to 10 (Family: none)	1-45

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 30 October, 2000 (30.10.00)

Date of mailing of the international search report  
 07 November, 2000 (07.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05230

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G63/02, C08K5/1515, C08L67/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08G63/00-63/91

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-275326, A (東レ株式会社)、 30. 9月. 1992 (30. 09. 92)、第2頁左欄第2行- 第5行 (ファミリーなし)	1-45
A	JP, 5-43781, A (東レ株式会社)、 23. 2月. 1993 (23. 02. 93)、第2頁左欄第2行- 第10行 (ファミリーなし)	1-45

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

4 J | 9268